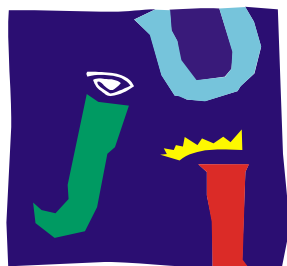


UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓ



**UNIVERSITAT
JAUME · I**

DEPARTAMENT DE QUÍMICA INORGÁNICA Y ORGÁNICA
ÀREA DE QUÍMICA INORGÁNICA

**FOTOCATALIZADORES SÍLICE-TITANIA
MODIFICADOS CON FOTOSENSIBILIZADORES.**

Tesis doctoral presentada por:

SARA CERRO LLORIA

Director de la tesis:

Dr. GUILLERMO MONRÓS TOMÁS

CASTELLÓ DE LA PLANA, 4 de JUNIO de 2012

El Doctor Guillermo Monrós Tomás, Catedrático de Química Inorgánica y Orgánica de la Universitat Jaume I de Castellón.

CERTIFICA:

Que el trabajo descrito en la presente memoria: *Fotocatalizadores sílice-titania modificados con fotosensibilizadores*, ha sido realizado bajo su dirección por Dña. Sara Cerro Lloria en el Departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la Universitat Jaume I de Castellón, por lo que,

AUTORIZA:

Su presentación para que sea defendida como TESIS DOCTORAL.

Y para que conste, y surta los efectos oportunos, se firma el presente documento en Castellón, a 4 de junio de 2012.

Guillermo Monrós Tomás

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento:

... al Dr. Guillermo Monrós Tomás, bajo cuya dirección se ha realizado esta tesis doctoral, por su dedicación e inestimable ayuda, sin la cual no hubiese sido posible la consecución de la misma...

... a todos mis compañeros que están o han estado trabajando durante todo este tiempo en el Área de Química Inorgánica, sin cuya ayuda este trabajo no sería una realidad, en especial a Roberto Galindo, Carina Gargori y Araceli García por su gran apoyo y por todos esos buenos ratos que hemos pasado juntos...

... a las empresas Torrecid, S.A y Movigi Spain Air Filter por el apoyo económico recibido mediante la concesión de sus becas de investigación.

...a mis buenas amigas, Ana Royo Tena y M^a Carmen Expósito Ramírez, por el camino que empezamos a realizar juntas cuando nos unió la Química.

...a Juan Tosca Montoya, sin cuyo apoyo y consejo quizá no hubiese llegado a tan buen término.

... a mi familia, que siempre está pendiente de mi y con los que siempre puedo contar, esta tesis va dedicada a ellos, en especial a mis padres y mi marido ya que sin su apoyo no hubiese podido realizar esta labor, a ellos agradezco de todo corazón sus buenos consejos, su amor, cariño y comprensión...

**A mi hijo, al que siempre
le dedicaré todo lo que
haga.**

**A mis padres y
hermano.**

A Ramón,

ÍNDICE

CAPÍTULO 1-INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Aplicación de la fotocatalisis a la eliminación de contaminantes.....	3
1.1.1 Fotocatalizadores en polvo.....	7
1.1.2 Fotocatalizadores soportados.....	11
Referencias.....	15
 CAPÍTULO 2-OBJETIVOS.....	 17
 CAPÍTULO 3-EXPERIMENTAL.....	 21
3.1 Métodos Sol-Gel.....	23
3.2 Métodos de caracterización.....	27
3.2.1 Espectroscopia UV-Vis-NIR por reflectancia difusa.....	27
3.2.2 Difracción de rayos X.....	29
3.2.3 Picnometría de gases. Método BET.....	34
3.2.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).....	37
3.2.4.1 Microscopio electrónico de transmisión (TEM).....	38
3.2.4.2 Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	40
3.2.4.3 Análisis por dispersión de energías de Rayos X (EDX)	41
3.2.5 Medidas colorimétricas CIEL*a*b*.....	42
3.2.6 Frita utilizada en el esmaltado.....	44
3.2.7 Seguimiento de la cinética de fotodegradación.....	46
3.2.8 Seguimiento de la fotocatalisis de captación de óxidos de nitrógeno del aire por oxidación a nitratos.....	50
Referencias.....	54
 CAPÍTULO 4- COMPOSITES SÍLICE-TITANIA-METAL.....	 57
4.1 Introducción.....	59
4.2 Composites sílice-titania.....	61
4.2.1 Capacidad fotocatalítica de los composites sobre la decoloración de Naranja II.....	63
4.2.2 Capacidad fotocatalítica de los composites sobre la fotooxidación de óxidos de nitrógeno.....	65
4.3 Fotosensibilización de composites de sílice con metales.....	66
4.3.1 Estudios previos: selección de sal metálica, catalizador general y concentración de agua.....	66
4.3.1.1 Efecto de la concentración de agua.....	67
4.3.1.2 Efecto de la sal metálica y catalizador.....	70

4.3.2	Muestras secas.....	72
4.3.3	Muestras carbonizadas.....	79
4.3.4	Muestras estabilizadas.....	82
4.3.5	Capacidad fotocatalítica de los composites Si-Mn sobre la fotooxidación de óxidos de nitrógeno.....	85
4.4	Fotosensibilización de composites óxido de titanio con metales.....	86
4.4.1	Muestras secas.....	86
4.4.2	Muestras carbonizadas.....	90
4.4.3	Muestras estabilizadas (500°C/1h).....	93
4.5	Fotosensibilización de composites ternarios de sílice- titanio con metales.....	96
4.5.1	Muestras secas.....	96
4.5.2	Muestras carbonizadas (300°C/1h).....	99
4.6	Estudio de la capacidad fotocatalítica de películas de anatasa depositadas sobre vidriados cerámicos.....	102
	Referencias.....	107
CAPÍTULO 5- COMPOSITES SÍLICE-TITANIA CON METALORGÁNICOS		108
5.1	Introducción.....	110
5.1.1	Catalizadores en fase homogénea.....	111
5.1.1.1	Complejos metálicos polipiridínicos.....	112
5.1.1.2	Complejos metálicos poliazomacrocíclicos.....	112
5.1.1.3	Fotorreducción con complejos en fase homogénea..	113
5.1.2	Fotocatálisis heterogénea.....	114
5.2	Composites simples de silicio o titanio sensibilizados con metalorgánicos.....	115
5.2.1	Ciclopentadienilos de Ru o Mn con TiO ₂ o SiO ₂	115
5.2.2	Bipiridinas de Ru o Mn con TiO ₂ o SiO ₂	119
5.2.3	Carboxilpiridinas de Cu o Mn con TiO ₂ o SiO ₂	123
5.3	Composites binarios de silicio-titanio sensibilizados con metalorgánicos...	130
5.4	Composites binarios de silicio-titanio sensibilizados con manganeso y diferentes isómeros de carboxilprirdinas.....	132
5.5	Capacidad fotocatalítica de los composites metalorgánicos sobre la fotooxidación de óxidos de nitrógeno.....	134
	Referencias.....	135
CAPÍTULO 6- COMPOSITES SÍLICE-TITANIA CON FTALOCIANINAS METÁLICAS		136
6.1	Introducción.....	138
6.2	Capacidad fotocatalítica de los polvos de ftalocianinas metálicas.....	141
6.3	Capacidad fotocatalítica de composites con ftalocianinas metálicas.....	143
6.3.1	Capacidad fotocatalítica frente a Naranja II.....	156
6.3.2	Capacidad fotocatalítica de los composites sobre la fotooxidación de óxidos de nitrógeno.....	157
6.4	Capacidad fotocatalítica de baldosas esmaltadas con composites de ftalocianinas metálicas.....	161
	Referencias.....	168
CAPÍTULO 7-CONCLUSIONES		169

ABREVIATURAS UTILIZADAS

ATD: Análisis Térmico Diferencial.

BET: Método Brunauer, Emmett y Teller (picnometría de gases)

CFCs: Clorofluorocarbonos.

COVs: Compuestos Orgánicos Volátiles.

DRX: Difracción de Rayos X.

DSC: “Célula de Grätzel” o Dye Solar Cell

EDX/EDXA: Análisis de Rayos X por Dispersión de Energías.

GEI: Gases Efecto Invernadero.

GWP: Potencial de Calentamiento Global

IPCC: Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático.

PAH: Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.

PAN: Nitratos de Peroxiacilo.

PCB: Policlorobifenilo.

PM_{2,5}: Partículas con tamaño $\leq 2,5\mu\text{m}$

PM₁₀: Partículas con tamaño $\leq 10\mu\text{m}$

POA: Proceso de Oxidación Avanzada.

SEM: Microscopía Electrónica de Barrido.

TEM: Microscopía Electrónica de Transmisión.

TEOS: Tetraetilortosilicato

TIOT: Isopropóxido de Titanio.

UFP: Partículas Ultrafinas ($\leq 0,1\mu\text{m}$)

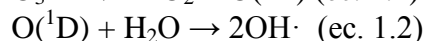
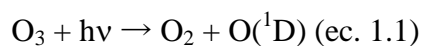
UV-Vis-NIR: Ultravioleta-Visible-Infrarrojo Cercano.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

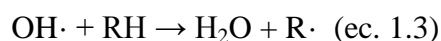
1.1. APLICACIÓN DE LA FOTOCATÁLISIS A LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES.

Los llamados Procesos de Oxidación Avanzada (POA) son procesos de oxidación basados en el radical hidroxilo en concentraciones suficientes como para degradar a formas minerales o al menos a compuestos orgánicos inocuos, los compuestos orgánicos presentes en disolución en agua o dispersados en el aire. El radical $\text{OH}\cdot$ es el oxidante natural más importante de la química troposférica (1.a). A menudo se le denomina el “detergente” de la atmósfera ya que reacciona con muchos contaminantes iniciando el proceso de depuración de los mismos, también juega un importante papel en la eliminación de gases de efecto invernadero tales como metano u ozono. Clásicamente la producción de radical $\text{OH}\cdot$ se considera fruto de la reacción de oxígeno atómico excitado, producido en la fotólisis de ozono, con el agua en el borde de la troposfera con la estratosfera:



aunque también se considera muy importante la reacción entre el dióxido de nitrógeno excitado electrónicamente, con el agua (1.b).

La velocidad de reacción con $\text{OH}\cdot$ determina la persistencia de los contaminantes en la troposfera, si no son lavados o destruidos por fotólisis: el metano que reacciona con cierta lentitud con $\text{OH}\cdot$ tiene periodos de semivida en troposfera en torno a los 5 años y los CFCs poco asequibles a la oxidación con $\text{OH}\cdot$ superan los 50 años. En cambio, muchos compuestos orgánicos volátiles de base hidrocarburo, son fácilmente oxidables con $\text{OH}\cdot$ y presentan tiempos de vida media de pocas horas, mediante la formación de radicales alquilo en una primera etapa:



seguida de la formación de un radical peróxido por reacción con oxígeno molecular



la duración de este radical depende de la naturaleza de R, la intensidad de radiación solar y la concentración de contaminantes. Es importante indicar que la química en la atmósfera como toda la “química natural” está dirigida más por la fotólisis (interacción con fotones) que por la excitación térmica: en efecto, las energías de enlace del oxígeno, cloro o enlaces C-H, O-H, C-O son del orden de 495 kJ/mol (O_2), 243 kJ/mol (Cl_2) y ~ 400 kJ/mol respectivamente, difíciles de alcanzar por colisión térmica ($E=RT=8,3T$ J/mol, del orden de sólo 2,5 kJ/mol a 300K), pero asumible por interacción con fotones del visible ($E=h\nu$ de 190 kJ/mol para un fotón amarillo de 600 nm) y más con fotones ultravioleta (380 kJ/mol para 300 nm).

Las características que hacen atractivos los POA son, entre otras, que con ellas el contaminante se destruye, no se concentra ni se transfiere de medio, se consigue la mineralización total o casi total de contaminantes orgánicos, tienen aplicación en la destrucción de la inmensa mayoría de compuestos orgánicos, en especial en compuestos no biodegradables como son los organoclorados, PCB's, PAH's, etc., es una tecnología limpia y segura, y en algunos procesos como los fotocatalíticos, se puede emplear la radiación solar como iniciador del proceso.

Existen fundamentalmente tres tipos de reacciones fotoquímicas: a) la fotólisis directa donde una molécula se desestabiliza al absorber los fotones provenientes de una irradiación; b) la fotosensibilización, se producen entidades oxidantes a través de la adición de un sensibilizador al medio heterogéneo sometido a irradiación UV y c) la fotocatalisis donde, al irradiar óxidos metálicos semiconductores, como el dióxido de titanio (TiO_2), se generan sitios óxido-reductores en la superficie del sólido en presencia de agua y oxígeno. Las especies químicas que intervienen durante las reacciones provocadas por la irradiación (solar o artificial) en el medio natural, son especies activadas del oxígeno y de radicales oxhidrilos, los cuales son altamente oxidantes.


La aplicación de POAs en disolución o en fase gas presenta ciertas diferencias técnicas (1.d) que se indican en la Tabla 1.I.

Tabla 1.I. Características de POAs en disolución y fase gas.

Propiedad	En disolución	Fase gaseosa
Concentración del contaminante	<100 mg/l	<50 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$.
Oxígeno (ppm)	8	210.000
Adsorción	depende de pH	depende de humedad
Reactor	discontinuo de tanque agitado	tubular de flujo continuo
Fotocatalizador	dispersión o soportado	soportado
Tiempo de residencia	horas	segundos
Velocidad($\text{mol}/\text{s}.\text{m}^2$)	10^{-9}	10^{-8}

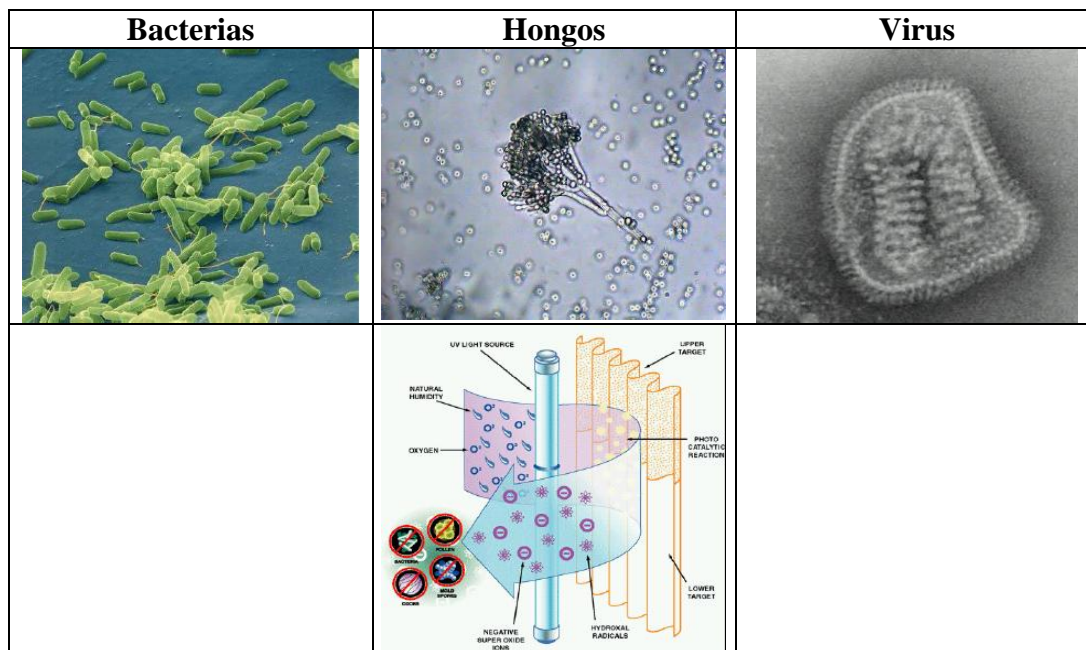
La utilización de disolventes orgánicos en diferentes ámbitos vía utilización de preparados de limpieza o procedentes de los tratamientos de paredes y de muebles induce la presencia de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) en ambientes interiores, con valores en algunos casos importantes, como los que se indican en la Tabla 1.II. Se observa un ambiente más rico en COVs en ambientes residenciales que en los de transporte o de trabajo en oficinas: los agentes de limpieza introducen altas tasas de acetona y etanol, los perfumes de limoneno y los restos de agentes de limpieza de tintorería tetracloroetileno y xilenos. Estos compuestos presentan propiedades peligrosas como toxicidad, carcinogeneidad y son también agentes precursores de ozono troposférico. Asociados a los COVs aparecen las colonias de bacterias, hongos y virus (particulado viable, Fig. 1.1) que también son accesibles por los POAs actuando como método de desinfección y esterilización.

Tabla 1.II. Presencia de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$) en ambientes interiores (1.d).

Compuesto	Cabina Avión	Residencial	Oficina
Acetona	41-60	32-130	--
Benceno	0-6	8-34	5-12
Etanol	324-1116	120-490	--
Formaldehído	5-9	--	11-66
Limoneno	30-62	21-450	6
Diclorometano	122	--	3-10
Tetracloroetileno	4-5	7-65	3-14
Tolueno	7-68	37-320	6-58
m/p-xileno	3-5	18-120	5-37
			

Asimismo, en el aire aparecen contaminantes inorgánicos como los óxidos de nitrógeno NO_x precursores de agentes oxidantes como los nitratos de peroxiacilo (PAN) y de ozono troposférico junto a los COVs, así como detonantes de lluvia ácida en presencia de SO_2 . Estos compuestos se producen fundamentalmente por reacción entre el nitrógeno y el oxígeno del aire al ser sometido a elevadas temperaturas, como las de los motores de combustión de los automóviles. Los procesos de degradación de aguas residuales producen ácido sulfhídrico o sulfuro de hidrógeno H_2S que produce un olor nauseabundo a huevos podridos ya perceptible en concentraciones superiores a 5 ppb. La presencia de NO_x está limitada en la Unión Europea a un máximo de $200 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ en una hora y a $40 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ de promedio anual. Junto a estos compuestos gaseosos, aparecen otros de naturaleza inorgánica asociados a las partículas en suspensión, que también están limitadas en su fracción PM_{10} (de tamaño inferior a $10 \mu\text{m}$) a $50 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ en promedio diario (sólo se pueden superar 35 días al año) y $40 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ en promedio anual en $\text{PM}_{2,5}$ (de tamaño inferior a $2,5 \mu\text{m}$) que fácilmente alcanzan y se introducen en los alvéolos pulmonares. Están sometidas a estudio las llamadas nanopartículas o UFPs (Ultrafine Particles) de tamaño inferior a $0,1 \mu\text{m}$ (100 nm), para su control y limitación, dado que por su tamaño nanométrico pueden pasar directamente a la corriente sanguínea desde los alvéolos pulmonares. Muchas de estas partículas están integradas por metales pesados tales como Cu y Sb (procedentes del desgaste de pastillas de frenos de automóvil; en el aire de Madrid se pueden medir hasta $90 \text{ ng}/\text{Nm}^3$ de Cu, en cambio en Huelva donde hay una minería y metalurgia del cobre sólo se miden 70) o Zn (procedente del desgaste de neumáticos). Estas partículas además pueden llevar adsorbidas importantes tasas de COVs (2).

Figura 1.1. Particulado viable.



Los llamados Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores (3) quienes definieron los POAs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica (1) y de contaminantes inorgánicos. Entre los diferentes procesos POAs, la fotocatalisis heterogénea es el sistema que tiene un mayor interés, ya que no necesita de la adición de reactivos químicos y puede emplear la radiación ultravioleta del sol. Este proceso se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante UV por un fotocatalizador, normalmente un semiconductor de banda ancha como el TiO_2 , para producir pares “hueco-electrón” con un extraordinario potencial oxidante, y por lo tanto capaces de mineralizar completamente contaminantes orgánicos presentes en el aire (4).

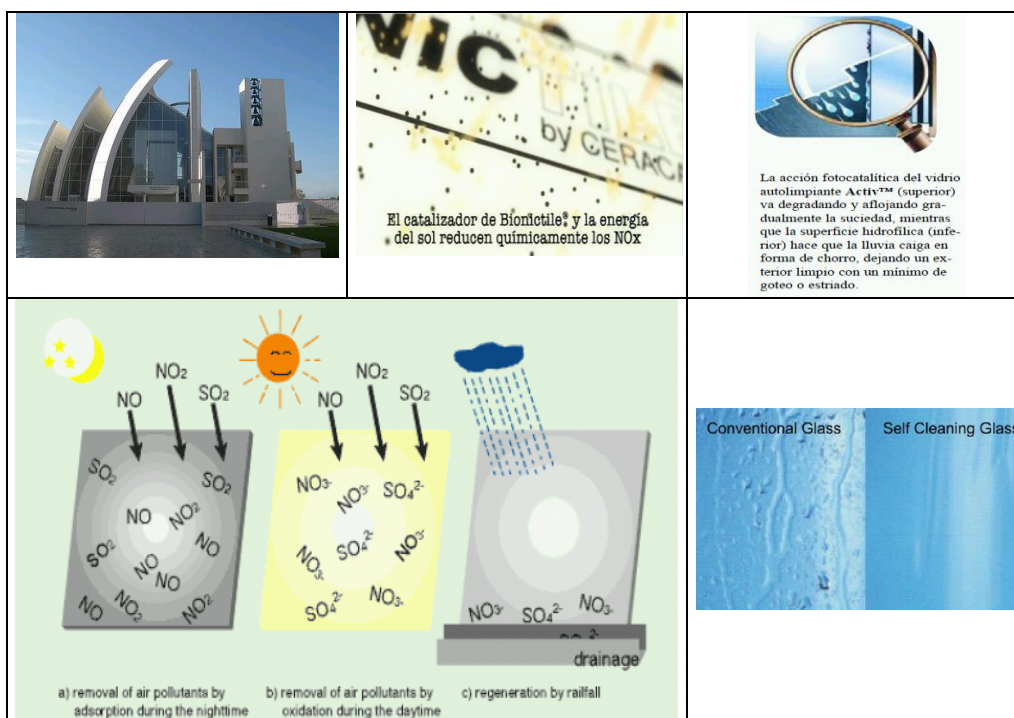
Fukaya (5) estudia la eliminación de NO_x del aire ambiente utilizando bloques cerámicos impregnados con una película de TiO_2 . Se logró eliminar un 94 y 98% de NO_x usando varios bloques con simple y triple impregnación, respectivamente. Asimismo Ichiura (6) estudia la oxidación fotocatalítica de NO_x sobre placas de dióxido de titanio modificadas con compuestos metálicos.

Desde el punto de vista comercial han aparecido en el mercado diversas aplicaciones de depuración fotocatalítica basadas en elementos arquitectónicos pasivos externos, tales como aditivos a cementos, películas autolimpiantes de vidrios o vidriados cerámicos. En Japón estas aplicaciones arquitectónicas suponían en 2003 el 44% del mercado fotocatalítico del país (7). Asimismo han aparecido diversas aplicaciones para la depuración fotocatalítica de ambientes domésticos (Fig. 1.2). La firma italiana “Cementera Financiera y Minera” aplicó esta técnica para garantizar el color blanco de la basílica “Dives in Misericordia” de Roma,

obra del arquitecto norteamericano Richard Meier, que pretende un color blanco impoluto como símbolo de pureza, posteriormente ha patentado el aditivo como TX Active, capaz de eliminar la materia orgánica en la superficie (bactericida y fungicida), mantener el color de la superficie y eliminar los contaminantes del aire circundante entre el 20-60% en función de la intensidad de la luz. Este hormigón también se ha aplicado en la Jefatura de la Policía Nacional francesa en Burdeos (Francia) o la sede central de la compañía aérea Air- France en el aeropuerto Charles de Gaulle (Francia). En los vidrios o vidriados autolimpiantes por un lado la superficie fotoactiva descompone la suciedad por la acción de la luz solar y oxida a los gases inorgánicos SO_2 o NO_x a sulfatos y nitratos (Efecto Fotocatalítico), por otro lado cuando llueve, el agua disuelve las especies oxidadas y se desplaza en forma de chorro sobre la superficie arrastrando la suciedad para que, cuando las ventanas se sequen, no queden marcas de goteo o estriado (Efecto Hidrofílico) (8).

Sin embargo, en muchas ocasiones la eficacia de los materiales y dispositivos no está adecuadamente evaluada y su capacidad depurativa suele sobrevalorarse.

Figura 1.2. Aplicaciones fotocatalíticas comerciales.



1.1.1. Fotocatalizadores en polvo.

El óxido de titanio TiO_2 es el semiconductor más utilizado para aplicaciones fotocatalíticas por diversos motivos: (a) muchos compuestos orgánicos tienen el potencial de oxidación por encima de la banda de valencia del TiO_2 , y por este motivo pueden ser oxidados fotocatalíticamente por el TiO_2 , (b) el potencial redox del par $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}\cdot$ se encuentra dentro del dominio del salto de banda del material, (c) alta estabilidad química frente a los ácidos y a las bases fuertes bajo irradiación y es químicamente inocuo y relativamente barato (9).

En el mercado existe un material TiO_2 comercializado por Degussa y denominado P25. El TiO_2 Degussa P25 se sintetiza a partir de la hidrólisis del tetracloruro de titanio en fase gas, en presencia de hidrógeno y oxígeno a una temperatura superior a 1200°C . El óxido consiste en una mezcla 70:30 en peso de las estructuras anatasa y rutilo, respectivamente. Posee una elevada fotorreactividad, que se ha sugerido que es debida, precisamente, a la presencia de ambas estructuras (anatasa y rutilo), ya que promueve la separación del par de cargas electrón-hueco, inhibiendo su recombinación. Contiene pequeñas cantidades de otros óxidos ($\text{SiO}_2 < 0,2\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,3\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,01\%$) y de $\text{HCl} (< 0,3\%)$. Se trata de un material poroso, con una densidad de $3,7 \text{ g.cm}^{-3}$ y un área superficial BET de $55 \pm 15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Consiste en cristales con un tamaño medio de partícula de 21 nm, que forman agregados de un diámetro aproximado de 0,1 μm .

El óxido de titanio es la referencia como material fotocatalizador en la actualidad dada su alta actividad, relativa estabilidad, bajo coste y baja toxicidad, sin embargo, hay problemas a resolver como la baja velocidad de fotocatálisis, generación de intermedios de degradación tóxicos, desactivación del material y necesidad de irradiación UV al no acoplarse su band gap con la luz solar.

En general, si se trabaja con agregados nanoestructurados de anatasa (Fig. 1.3.a), la actividad puede mejorarse por diferentes métodos:

- a) reduciendo tamaño de partícula y aumentando la porosidad que permite un aumento de la superficie específica sustancial, como es el caso de los nanotubos de anatasa (Fig.1.3.b).
- b) dopando con otro semiconductor (casiterita SnO_2 o el propio rutilo en P25 de Degussa) creando heterouniones que facilitan los procesos redox involucrados (10.a).
- c) dopando el titanio con otros metales de transición tales como Sn^{4+} , V^{5+} o Zr^{4+} con el fin de aumentar la velocidad de reacción, sin embargo, la concentración de dopante debe ser baja ya que la distorsión reticular que implica de la red de anatasa aumenta la facilidad de recombinación electrón-hueco inhibiendo el proceso (10.b).

Una metodología usual para la obtención de polvos de fotocatalizadores de anatasa es el denominado “Sol-Gel”, denominación que se utiliza, desde los años cincuenta en el campo de materiales cerámicos y vidrios, para referirse a los procesos de obtención de materiales mediante una preparación de una suspensión de partículas (sol), formación de un gel mediante la agregación de dichas partículas y eliminación del disolvente. Actualmente, se sugiere que el término Sol-Gel sea considerado como la abreviación de **disolución-gelificación**, ya que en numerosos procesos no se detectan soles en etapas previas a la gelificación.

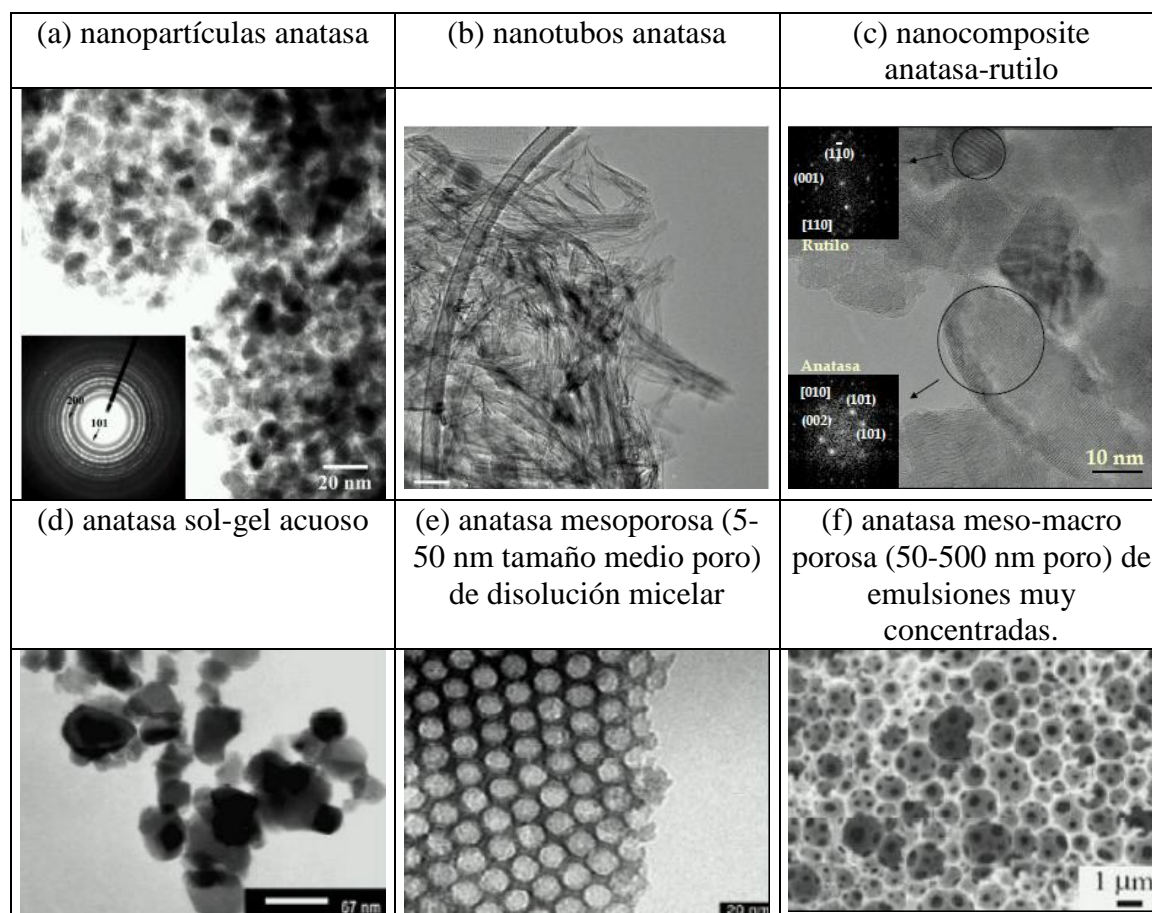
La definición de “proceso Sol-Gel” debe considerarse en un sentido amplio, incluyendo todos los procesos de síntesis de óxidos inorgánicos mediante reacciones en fase líquida. En este sentido se incluyen también la formación de films, fibras y partículas no agregadas (8.d). En las Figuras 1.3.d, e y f se presentan diferentes microestructuras de anatasa obtenidas por diferentes métodos.

La metodología clásica sol-gel se basa en la hidrólisis-condensación de alcóxidos metálicos (Si o Ti por ejemplo) en disolución alcohólica, a la que se le añade una cantidad determinada de agua para producir la hidrólisis de los precursores. La dispersión de partículas formadas por la condensación de los precursores recibe el nombre de sol (partículas entre 1 nm hasta 500 nm). Si se elimina el disolvente, se obtienen polvos nanoestructurados (Fig. 1.3.c). El sol (o la solución de precursor) puede utilizarse para impregnar una fibra, un monolito o cualquier objeto que puede actuar como molde para la obtención de un film denso. Factores como la temperatura o el pH influyen en la evolución de un sol para formar una red de materia sólida en una fase líquida continua, denominada gel. La transición Sol-Gel se observa visualmente cuando la viscosidad aumenta considerablemente: el disolvente es atrapado en la red de partículas y dicha red polimérica impide que el líquido se separe, mientras el líquido previene que el sólido colapse en una masa compacta. La deshidratación parcial o total de un gel forma estructuras con poco volumen de poro, denominadas “xerogel”, que al aumentar la temperatura dan lugar a un material cerámico denso. La eliminación del disolvente, como pueden ser el secado supercrítico o la liofilización dan lugar a aerogeles, que se caracterizan por tener una elevada porosidad.

Con variantes como la precipitación micelar se pueden obtener materiales mesoporosos (Fig. 1.3.d). En este procedimiento una solución de precursor metálico, disuelto en etanol o isopropanol con una solución micelar de tensioactivo, se gelifica a 40 °C durante 20 horas incorporando las micelas dentro de la estructura polimérica. Posteriormente el tensioactivo es extraído (creando la mesoporosidad) a 70 °C con etanol y el TiO₂ amorfo es convertido en anatasa con un tratamiento ácido (11). A partir de emulsiones altamente concentradas de agua en aceite de un precursor de titanio, secadas y calcinadas a 400 °C, se obtiene anatasa meso/macroporosa (Fig.1.3.f) (12).

Ting Ke Tseng et al (13) revisan los diferentes tipos de fotocatalizadores obtenidos mediante la técnica sol-gel utilizados en la literatura para la degradación en fase gaseosa de COVs. Gargori et al. (14) han desarrollado vidrios sol-gel en el sistema SiO₂-CaO-ZnO-B₂O₃-K₂O-Al₂O₃ modificados con adiciones de TiO₂ (0, 3, 5, 12 and 20% w.) preparados por sol-gel. Los geles fueron madurados, secados y estabilizados con un tratamiento térmico a 600°C. Los vidriados obtenidos son amorfos a la difracción de rayos x y presentan agregados nanoestructurados con nanopartículas de entre 40-70 nm y band gap en torno a 3,5 eV en todos los casos. Todos presentan actividad fotocatalítica sobre Naranja II con un máximo de velocidad de degradación en la adición de TiO₂ al 3%, que también presenta la mayor superficie específica.

Figura 1.3. Microestructuras de fotocatalizadores.



1.1.2. Fotocatalizadores soportados.

Con el fin de evitar las pérdidas de fluidización cuando se trabaja con fotocatalizadores en polvo dispersado, así como poder trabajar en régimen continuo, es necesario depositar el fotocatalizador en un soporte. El soporte utilizado debe cumplir algunas condiciones relevantes tales como:

a) Compatibilidad. El soporte no debe inhibir la potencia fotocatalítica del fotocatalizador que soporta.

b) Textura. La textura del soporte debe ser porosa en el caso de fotocatálisis de gases con la finalidad de facilitar el flujo y el contacto con el fotocatalizador. En el caso de disoluciones este aspecto no es tan importante, aunque la estructura porosa también puede facilitar el contacto.

c) Durabilidad. El soporte debe presentar resistencia mecánica y también a la radiación.

d) Iluminabilidad. El soporte no debe producir sombras sobre los granos del fotocatalizador con el fin de utilizar todos los fotones posibles.

En la Tabla 1.III se discuten las ventajas (oportunidades) y desventajas (amenazas) de diferentes tipos de soportes de fotocatalizadores.

El depósito de las capas de fotocatalizadores de base titanio se realiza por procesos de no-vacío por su economía, siendo los más significativos:

a) *Spray-pirólisis*. Con un sistema como el que se indica en la Figura 1.4.a. se pueden depositar capas delgadas controlando la concentración de la disolución/suspensión que se pulveriza. La velocidad del gas portador (1-1,5 l/min.), el ángulo de pulverización (30-60°, muy usual 45°), el tiempo de pulverizado (sobre 30 s), el número de pulverizadas y el tiempo entre ellas (30-300 s) así como la temperatura del tratamiento final, determinan el espesor de la capa final)

b) *Deep-coating*. Mediante un sistema de inmersión como el mostrado en la Figura 1.4.b. se pueden depositar capas uniformes de material sobre sustratos planos o cilíndricos. La velocidad de extracción (0,2-0,4 mm/s) y el número de inmersiones después del secado y/o tratamiento térmico de la capa anteriormente depositada, determinan el espesor final de la capa obtenida.

c) *Spin-coating*. Mediante el dispositivo de la Figura 1.4.c. (*spinner*) se depositan capas de material colocando, en el centro y sobre el sustrato pegado al spinner, disoluciones de concentración conocida en disolventes volátiles, que son distribuidas por la fuerza centrífuga del spinner. La concentración, velocidad de giro (de 20 a 60 rps.) y el número de veces que se repita la operación después del secado de la primera capa, determinan el espesor de la capa.

Tabla 1.III. Ventajas (oportunidades) y desventajas (amenazas) de diferentes tipos de soportes de fotocatalizadores.

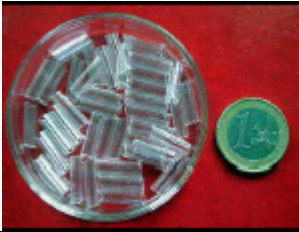

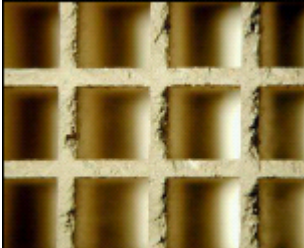
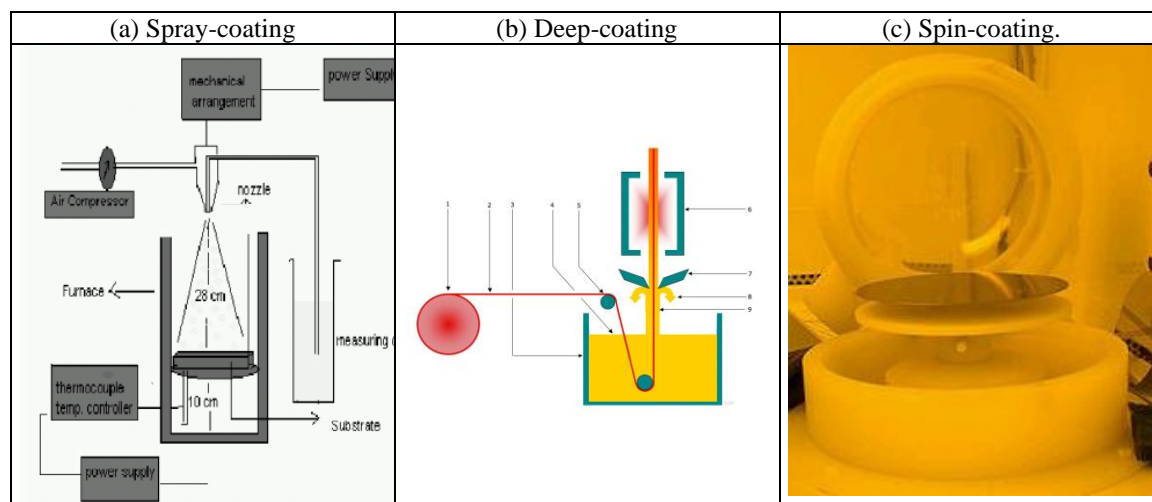
SOPORTE	Ventajas	Desventajas.
VIDRIO 	Iluminación muy eficiente Buena adherencia. Buena resistencia química y térmica. Alta resistencia a radiación	Frágil Pesado Difusión de cationes desde el vidrio
POLÍMERO 	Buena iluminación para los transparentes a UV. Ligero	Baja resistencia térmica. Baja resistencia a radiación. Baja adherencia de TiO ₂ .
CERÁMICA 	Absorbente de gases. Durabilidad Buena adherencia.	Frágil Pesado Difusión de impurezas.

Figura 1.4. Sistemas de deposición de capas delgadas.



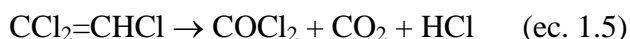
Las suspensiones o disoluciones utilizadas suelen ser:

a) Complejos poliméricos. Basados en la formación de complejos con ácidos hidropolicarbóxicos (oxálico, cítrico, láctico...) de los cationes de interés en medio poliol (etilenglicol, dietilenglicol...). En el proceso se forman policomplejos polihidroxilados de los diferentes cationes, que aseguran el mezclado a escala atómica de los átomos metálicos, lo que permite una mayor reactividad del sistema, al obviarse las etapas de difusión. La posibilidad de usar medios no acuosos y de relativa estabilidad térmica y polar, permite un manejo seguro de compuestos de fácil hidrólisis como los alcóxidos metálicos (15).

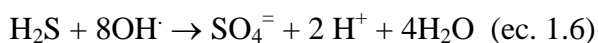
b) Suspensiones sol-gel. Basadas en la hidrólisis controlada de mezclas de alcóxidos metálicos en medios alcohólicos. La adición controlada de agua, el pH, el catalizador y los agentes acomplejantes permiten obtener suspensiones estables en las que los diferentes cationes alcanzan alta homogeneidad química, permitiendo una alta reactividad en el sistema (15).

Las limitaciones asociadas a la fotocatalisis tienen mucho que ver con la relativa estabilidad y eficiencia de los fotocatalizadores en los medios de operación. Las diferentes razones se discuten a continuación:

a) Selectividad del fotocatalizador. La formación de productos de reacción limita la concentración de contaminante que puede ser tratado de forma eficiente. Por ejemplo, la degradación de tricloroetileno con fotocatalizadores de óxido de titanio dopado con plata, produce el desprendimiento de dicloruro de carbonilo (gas fosgeno) de mayor toxicidad que el tricloroetileno que se pretende eliminar (16):



b) Desactivación de los fotocatalizadores. La durabilidad de los fotocatalizadores depende mucho de las condiciones de operación, de las características del fotocatalizador y del sustrato fotocatalizado. Habitualmente, la desactivación se produce por la adsorción de productos de reacción en la superficie del fotocatalizador que limita la reactividad. Por ejemplo, en la oxidación de H_2S con TiO_2 o $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, la adsorción resistente al lavado de sulfatos en la superficie inhibe la fotoactividad (17):



La gran ventaja de la fotocatalisis es la posibilidad de utilizar la radiación solar como fuente irradiadora como se ha podido demostrar en plantas piloto como las de Arganda del Rey en Madrid para la degradación de biocidas organohalogenados (Figura 1.5). Los fotosensibilizadores de interés ambiental son los que absorben por encima de 290 nm, límite inferior de la radiación solar que llega a la superficie terrestre, asimismo los compuestos aceptores no deben absorber radiación por encima de 290 nm o su coeficiente de absorptividad molar (ϵ) debe ser muy pequeño.

Figura 1.5. Plantas piloto de Arganda del Rey en Madrid para la degradación de biocidas organohalogenados.



Referencias.

- (1) (a) I.S.A. Isaksen, S.B. Dalsøren, "Getting a better estimate of an atmospheric radical", *Science* 331(2011)31-39, (b) S. Li, J. Matthews, A. Sinha, "Atmospheric Hydroxyl Radical Production from Electronically Excited NO₂ and H₂O", *Science*, 319(2008)1657-1660, (c) M. Addamo et al., "Photocatalytic oxidation of acetonitrile in gas-solid and liquid-solid regimes" *Journal of Catalysis* 235(2005)209-220, (d) S. Wang et al., "Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art" *Environment International* 33(2007)694-705.
- (2) (a) Directiva 2008/50/CE, de 21 de mayo, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en la Unión Europea, (b) Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.
- (3) W.H. Glaze, J.W. Kang y D.H. Chapin, *Ozone Science and Technology*, 9(1987) 335-352.
- (4) Blesa et al. "Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea", (2001). <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/default.htm>.
- (5) Fukaya, M., Taoda, H., Watanabe, E., Nonami, T., Iseda, K., Kato, K., Kunieda S., y Kato, S., *Aichi*, 28(1997)11.
- (6) Ichiura, H., Kitaoka, T., Tanaka, H. "Photocatalytic oxidation of NO_x using composite sheets containing TiO₂ and a metal compound". *Chemosphere* 51 (2003)855.
- (7) A. Fujishima et. al., "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches", *Chimie* 9,5-6(2006)750-760.
- (8) (a) www.italcementigroup.com, (b) <http://ceracasa.com>, (c) Vidrio limpiante Activ, Vidriera Argentina, (d) Proyecto Fénix (www.proyectofenix.es), financiado por Centro para el Desarrollo Tecnológico e Industrial (CDTI).
- (9) H. Tahiri, N. Serpone y R. Le van Mao. "Application of concept of relative photonic efficiencies and surface characterization of a new titania photocatalyst designed for environmental remediation". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 93, 199 (1996).
- (10) (a) F. Fresno et al., "Influence of Sn⁴⁺ on the structural and electronic properties of Ti_{1-x}Sn_xO₂ nanoparticles used as photocatalysts" *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(2006)2421-2430, (b) M.D. Hernández-Alonso et al., "Influence of Structural and Surface Characteristics of Ti_{1-x}Zr_xO₂ Nanoparticles on the Photocatalytic Degradation of Methylcyclohexane in the Gas Phase". *Chemistry of Materials* 19(2007)4283-4291.
- (11) D. P. Serrano, G. Calleja, R. Sanz, P. Pizarro, "Preparation of bimodal micro-mesoporous TiO₂ with tailored crystalline properties" *Chemical Communications* (2004), 1000.
- (12) H. Maekawa, J. Esquena, S. Bishop, C. Solans, B. F. Chmelka." Meso/Macroporous Inorganic Oxide Monoliths from Polymer Foams" *Advanced Materials*, 15(2003)591-596.
- (13) Ting Ke Tseng, Yi Shing Lin, Yi Ju Chen, and Hsin ChuA "Review of Photocatalysts Prepared by Sol-Gel Method for VOCs Removal", *International Journal of Molecular Sciences* 11(6)(2010)2336-2361.
- (14) C. Gargori, R. Galindo, M. Llusar, M.A. Tena, G. Monrós, J. A. Badenes, "Photocatalytic degradation of Orange II by titania addition to sol-gel glasses", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 50(2009)314-320.
- (15) D. Todorovsky, R. Todorovska, N. Petrova, M. Uzunova-Bujnova, M. Milanova, S. Anastasova, E. Kaschieva, S. Groudeva-Zotova, "Spray Pirolisis, Deep and Spin Coating Deposition of Thin Films and their Characterization", *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 41,1(2006)93-96.

- (16) J.M. Coronado, "Photocatalytic Degradation of Methylethylketone" *Applied Catalysis B: Environmental* 43 (2003) 329–344.
- (17) R. Portela, B. Sánchez and J.M. Coronado, "Photocatalytic oxidation of H₂S on TiO₂ and TiO₂-ZrO₂ thin films". *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 10(2) 375-380 (2007).

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

El objetivo del presente trabajo es sintetizar fotocatalizadores cerámicos de base óxido de silicio u óxido de titanio modificados con la adición de metales de transición y fotosensibilizadores orgánicos. El desarrollo avanzado de estos fotocatalizadores se pretende realizar mediante técnicas de síntesis basadas en metodologías sol-gel a partir de alcóxidos de Ti y/o Si. Con ello se pretende obtener beneficios científicos, técnicos, económicos y ambientales.

(i) Beneficios científicos.

Explorar la capacidad de generación de nuevos fotocatalizadores basados en la modificación de los óxidos de silicio (óxidos matriz), mediante la adición controlada de diversos metales de transición elegidos sobre la base de criterios estructurales, y fotosensibilizadores de relativa estabilidad térmica que permitan la deposición sobre baldosas cerámicas. Se pretende obtener un diseño avanzado de materiales en el campo de los fotocatalizadores, mediante el control de la microestructura de la mezcla precursora antes de calcinación, por procesos de sol-gel basados en la hidrólisis-condensación de los materiales compuestos (composites) de óxidos matriz-modificador-fotosensibilizador orgánico.

(ii) Beneficios técnicos.

La posibilidad de contar con una gama inexplorada de fotocatalizadores cerámicos permite ampliar la capacidad técnica de la fotocatalisis cerámica utilizando como sustrato la baldosa cerámica esmaltada, diversificando el campo funcional de las baldosas esmaltadas.

(iii) Beneficios económicos.

Relacionado con la diversificación y ampliación funcional, anteriormente mencionada, los beneficios económicos asociados a la apertura de nuevas estrategias de fotocatalisis de base cerámica y soportada en baldosa cerámica, en la que Castellón es uno de los principales productores mundiales, pueden ser significativos.

(iv) Beneficios ambientales.

La exploración de nuevos fotocatalizadores de base cerámica, y soportados en baldosa cerámica esmaltada, permite el desarrollo de nuevas funcionalidades en los materiales cerámicos en el campo de la depuración avanzada de aguas y aire contaminados.

Los sistemas de trabajo del presente proyecto son:

I) Estudio en las condiciones de trabajo de la capacidad fotocatalítica del sistema binario gel híbrido de Ti/Si, obtenido mediante la hidrólisis controlada de mezclas de TEOS-TIOT con presencia de catalizadores generales ácido y básico así como sin adición expresa de catalizador.

II) Estudio en las condiciones de trabajo de la capacidad fotocatalítica del sistema ternario metal-gel híbrido de Ti/Si, con metal M=Fe, Mn, Ru y Cu, obtenido mediante la hidrólisis controlada de mezclas de TEOS-TIOT-Nitrato/Acetato con presencia de catalizadores generales ácido y básico así como sin adición expresa de catalizador.

III) Estudio en las condiciones de trabajo de la capacidad fotocatalítica del sistema cuaternario metal-fotosensibilizador-gel híbrido de Ti/Si, con metal M=Fe, Mn, Ru, Cu y O=Bipiridina, Ciclopentadienilo y Carboxilpiridinas, obtenido mediante la hidrólisis controlada de mezclas de TEOS-TIOT-Nitrato/Acetato en presencia de catalizadores generales ácido y básico así como sin adición expresa de catalizador.

IV) Estudio en las condiciones de trabajo de la capacidad fotocatalítica del sistema cuaternario metal-fotosensibilizador-gel híbrido de Ti/Si, con metal-fotosensibilizador =ftalocianinas metálicas de Cu, Mn y Fe, obtenido mediante la hidrólisis controlada de mezclas de TEOS-TIOT-Nitrato/Ftalocianinas metálicas en presencia de catalizadores generales ácido y básico así como sin adición expresa de catalizador.

V) Estudio de la viabilidad del depósito de capas fotocatalíticas sobre soportes cerámicos esmaltados en segunda cocción.

CAPÍTULO 3

EXPERIMENTAL

3.1. MÉTODOS SOL-GEL.

El proceso sol-gel representa una nueva alternativa para la preparación de vidrios y cerámicas. Este proceso se utiliza en la obtención de materiales cerámicos y consiste en la preparación de un sol, la gelificación del mismo y la remoción del solvente para formar el sólido.

Un sol es una dispersión de partículas coloidales en fase líquida que son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por movimiento Browniano. Un gel es un sólido consistente de al menos dos fases: una fase sólida que forma una red que atrapa e inmoviliza a una fase líquida. En el proceso sol-gel la disolución precursora puede incluir alcóxidos metálicos, disoluciones salinas metálicas, y otras disoluciones conteniendo complejos metálicos (1,2).

El término “sol-gel” se aplica ampliamente para describir la síntesis de óxidos inorgánicos por los métodos de la química tradicional. Este proceso ofrece muchas ventajas cuando se compara con la ruta convencional para producir vidrios y cerámicos a partir de polvos.

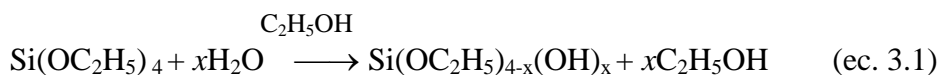
Los precursores más comúnmente utilizados en el proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos. Estos reaccionan con agua a través de las reacciones de hidrólisis y condensación (que es prácticamente una polimerización), hasta conducir a un óxido metálico amorfo, el alcohol producido durante la reacción de hidrólisis se remueve fácilmente durante el proceso.

Después de la transición sol-gel, la fase solvente se remueve de los poros de la red interconectada. Si se remueve mediante un tratamiento térmico convencional, el resultado es un xerogel más o menos monolítico. Si se remueve a través de evacuación supercrítica, el resultado es un aerogel de alta porosidad y muy baja densidad (3). La remoción del solvente, de los poros del alcogel, tiene efectos dramáticos en las propiedades del producto final. Los aerogeles tienen baja densidad y son muy buenos aislantes térmicos y acústicos cuando son colocados entre placas de vidrio. Los xerogeles son más densos que los aerogeles, tienen un área superficial grande y son a menudo microporosos; estos pueden usarse como soporte de catalizadores, conductor iónico (cuando es dopado apropiadamente), y como precursor para una gran variedad de vidrios, cerámicas, recubrimientos y fibras, dependiendo del método de preparación.

Las aplicaciones del proceso sol-gel se derivan de las diferentes formas obtenidas directamente del estado gel (ej. monolitos, películas, fibras y polvos) combinado con el fácil control de la composición y la microestructura y aunado además a las bajas temperaturas involucradas en el proceso:

- (i) Monolitos: componentes ópticos, superaisladores transparentes y vidrios de muy baja expansión térmica.
- (ii) Fibras: refuerzos en composites y textiles refractarios.
- (iii) Películas delgadas y recubrimientos: es posible encontrar aplicaciones para producir recubrimientos ópticos, protectores o porosos.
- (iv) Materiales compuestos (composites): producción de geles con materiales huésped tales como partículas metálicas u orgánicas.

En los vidrios de base sílice, la red vítrea se desarrolla por polimerización sol-gel de un alcóxido de silicio, típicamente $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, tetraetilortosilicato (TEOS). La reacción de hidrólisis ocurre cuando el TEOS y agua se mezclan en un solvente común, generalmente alcohol etílico, como se esquematiza en la siguiente reacción:



Se generan grupos SiOH , llamados silanoles como producto intermedio de la reacción. Idealmente, la hidrólisis completa del alcóxido daría como resultado ácido silícico, $\text{Si}(\text{OH})_4$ lo que en realidad no ocurre. Una vez que comienzan a aparecer los silanoles, se inicia el proceso de condensación, que puede ocurrir entre dos silanoles o un silanol y un grupo etoxi, OC_2H_5 , para formar un puente de oxígeno o un grupo siloxano, Si-O-Si . En esta etapa final puede regenerarse agua o etanol. Cuando se forman suficientes enlaces interconectados Si-O-Si en una región, se comportan colectivamente como si fueran partículas coloidales o soles.

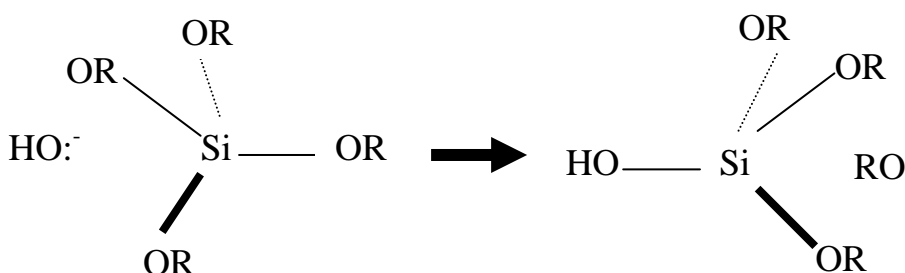
En el proceso de hidrólisis-condensación o hidrólisis-polimerización las reacciones de hidrólisis y condensación ocurren en presencia de catalizadores ácidos o bases mediante reacciones de sustitución que compiten con los procesos de polimerización anteriormente descritos. El mecanismo de hidrólisis se puede analizar de acuerdo con el modelo de Hughes e Ingold sobre las reacciones de sustitución nucleofílica sobre hidrocarburos.

Si la hidrólisis transcurre en medio básico, la cinética es del tipo bimolecular por ataque nucleofílico del grupo OH^- sobre el átomo de silicio, de acuerdo con el esquema de la Figura 3.1.a (mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$). En este proceso se produce inversión de la configuración de la especie alcóxido, de manera que el grupo OR saliente lo hace por el extremo opuesto al ataque nucleofílico. La cinética del proceso depende tanto de la concentración del sustrato como del nucleofílico, y los solventes más interesantes son los polares apróticos como las cetonas sin grupos salientes, en cambio los solventes próticos como el metanol o etanol retardan el proceso. Los sustratos poco sustituidos presentan un alto impedimento estérico, ya que el agente nucleofílico no puede interaccionar con el silicio por impedírselo los sustituyentes orgánicos, sin embargo, a medida que la sustitución progresa, el impedimento estérico disminuye y la hidrólisis es más fácil. En general, la hidrólisis alcalina es rápida y genera polímeros de bajo índice de polimerización.

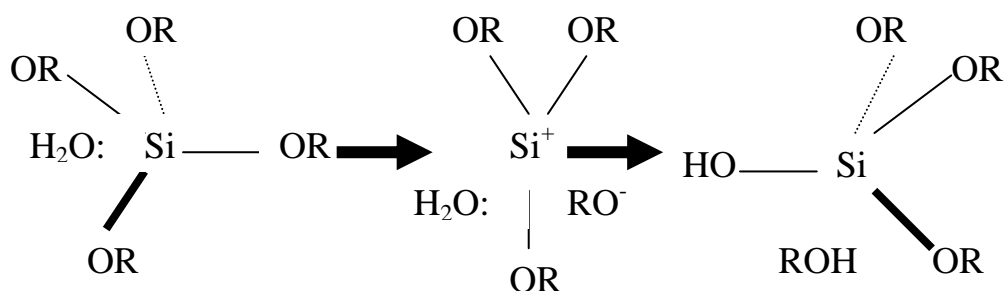
Si la hidrólisis transcurre en medio ácido, la cinética es del tipo unimolecular por eliminación del grupo saliente y formación de un silicocatión intermediario (mecanismo S_N1) (4,5). El agente nucleofílico (el agua en este caso) puede entrar por cualquier lado del catión intermedio planar y no se observa cambio en la configuración del sustrato (Fig. 3.1.b). La cinética del proceso depende sólo de la concentración de sustrato; asimismo la formación del catión intermedio es favorecido por medios de reacción próticos. A medida que la sustitución progresa, el catión disminuye su estabilidad por pérdida del efecto donador de carga estabilizante de los grupos orgánicos, en consecuencia, la hidrólisis es más complicada y disminuye la velocidad con el avance de la sustitución. Por tanto, al estar impedida la hidrólisis, los procesos de polimerización pueden desarrollarse, de manera que la hidrólisis ácida permite un control de la misma y la generación efectiva de polímeros.

Figura 3.1. Mecanismo de hidrólisis de alcóxidos de silicio (5).

(a) mecanismo S_N2 : $v=K[OH^-][Si(OR)_4]$

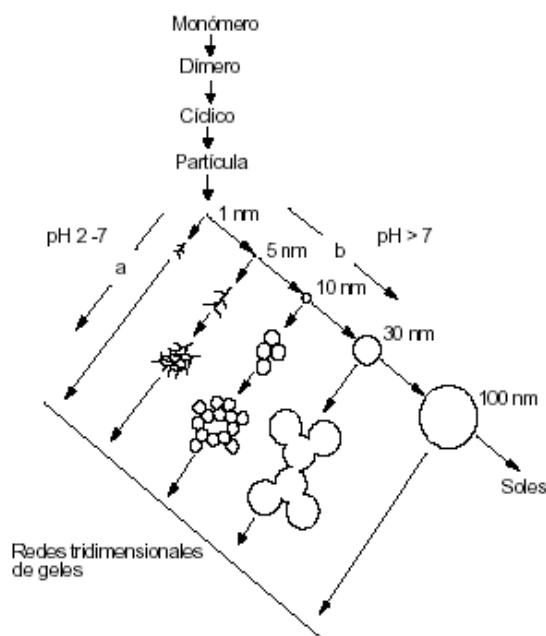


(b) mecanismo S_N1 : $v=K[Si(OR)_4]$



Con el tiempo, las partículas coloidales y las especies de sílice condensada se unen para formar redes tridimensionales. En la gelificación, la viscosidad se incrementa de manera notable, para finalmente formar un sólido que adopta la forma del recipiente o molde que contiene al material. El proceso ideal se ilustra de manera esquemática en la Fig. 3.2.: el monómero, en el proceso de gelificación, va polimerizando para formar la partícula. En catálisis básica, donde predomina la hidrólisis, se generarán partículas poco entrecruzadas; en la hidrólisis ácida, donde la polimerización es importante, el material generará estructuras ramificadas.

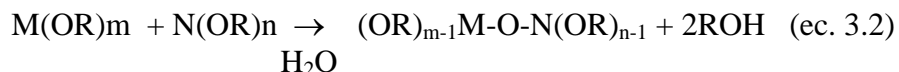
Figura 3.2. Esquema ideal del proceso de hidrólisis-polimerización (1).



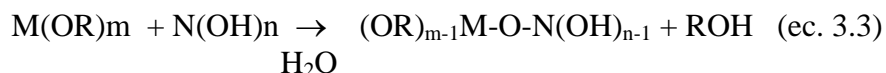
Cuando se remueve el solvente por evaporación para formar xerogeles, se espera que el material colapse a una red con enlaces entrecruzados adicionales, cuyo número depende de los grupos no reactivos -OR y -OH que entran en contacto. Las diferentes estructuras de los geles hidrolizados responden de manera diferente a la forma de remover el solvente, que puede ser lenta para el catalizador ácido y rápida para el catalizador básico.

En el caso de vidriados multicomponentes, como es el caso que nos ocupa, en la metodología sol-gel podemos distinguir dos estrategias de síntesis: geles monofásicos en los que la mezcla de los componentes es homogénea a nivel molecular y los geles polifásicos, físicos o coloidales en los que los componentes mantienen su identidad a escala nanométrica o submicrónica (4,5,6).

Los geles monofásicos policomponentes se preparan por mezclas de alcóxidos de cada uno de los precursores, cuyas cinéticas de hidrólisis-condensación se ajustan para la generación de una estructura polimérica conjunta que, en una aproximación idealizada de formación de un dímero, podría expresarse según la ecuación 3.2:



En general, el ajuste de las cinéticas de hidrólisis de alcóxidos es muy complicada, y fácilmente segregan partículas del alcóxido más rápido en la hidrólisis; la utilización de agentes acomplejantes como las policetonas puede facilitar la armonización hidrolítica. Sin embargo, es más fácil en muchas ocasiones operar utilizando el alcóxido del componente mayoritario, gel matriz, que hidroliza en presencia de sales solubles del resto de precursores; de manera que, los cationes hidrolizados en el medio de reacción se incorporan de forma ideal al esqueleto polimérico del alcóxido, tal y como se indica en la ecuación 3.3 de forma simplificada para la generación de un dímero.



Es evidente, que la síntesis de geles monofásicos en sentido estricto es compleja al operar muchas variables de síntesis. Asimismo, en la estrategia del gel matriz, es necesario desarrollar la formación de las especies hidrolizadas de los cationes huésped, operando sobre el pH de reacción. El nivel de homogeneidad logrado es difícil de evaluar.

3.2. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.

3.2.1. Espectroscopia UV-Vis-NIR por reflectancia difusa.

La radiación reflejada por las sustancias puede ser especular o difusa. La espectroscopia de reflectancia aborda este fenómeno para aportar información sobre las muestras.

La reflectancia especular sigue las leyes de Fresnel y predomina cuando el material sobre el que se produce la reflexión, tiene altos valores de los coeficientes de reflexión para la longitud de onda incidente.

La reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones de la superficie como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión, predominando cuando los materiales de la superficie reflectante son débilmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación con la longitud de onda.

Las medidas de reflectancia en condiciones normales, contienen las dos componentes de la reflexión. La componente especular contiene muy escasa información sobre la composición, por lo que su contribución a las medidas se minimiza con la posición del detector con respecto a la muestra, mientras que la componente difusa es la que aporta información útil acerca de la muestra, siendo la base de las medidas que se realizan con esta técnica. La reflectancia difusa se explica por la teoría de Kubelka-Munk (7). Esta teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de forma que la radiación reflejada puede describirse en función de las constantes de absorción k y de dispersión s . En el caso de muestras opacas y de espesor infinito, la función de Kubelka-Munk se describe mediante:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (\text{ec. 3.4})$$

Donde R_{∞} es la reflectancia absoluta de la muestra o fracción de radiación reflejada.

En análisis cuantitativo, la ecuación 3.4. puede escribirse en función de la concentración molar del analito absorbente (c) como:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} = \frac{ac}{s} \quad (\text{ec. 3.5})$$

Siendo a la absorptividad molar.

En la práctica, en vez de usar la reflectancia absoluta R_{∞} se utiliza la reflectancia relativa R , que es la relación entre las intensidades de luz reflejadas por la muestra y por un estándar. El estándar es un material estable, con una elevada y relativamente constante reflectancia absoluta en el UV-Vis-NIR, tal como el sulfato de bario, el óxido de magnesio o placas cerámicas de alúmina de alta pureza.

Reescribiendo la ecuación de Kubelka-Munk en términos de reflectancia relativa se obtiene:

$$f(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{ac}{s} \quad (\text{ec. 3.6})$$

Así, para aquellas muestras que siguen esta relación, la gráfica de $f(R)$ en función de la concentración es una línea recta con pendiente a/s . Sin embargo, si la matriz presenta absorción o si el analito tiene bandas de absorción intensas, la reflectancia difusa de las muestras no cumple la ecuación de Kubelka-Munk y el gráfico de $f(R)$ frente a la concentración no es lineal.

Se acepta la ecuación de Kubelka-Munk (ecuación límite al igual que la ley de Lambert-Beer), cuando se aplica a bandas absorbentes de baja intensidad, o sea, cuando el producto de la absorptividad por la concentración es bajo. Este supuesto se cumple a veces pero como no puede aislarse la absorción del analito de la matriz (que frecuentemente absorbe fuertemente a la misma longitud de onda que el analito), se producen desviaciones de la ecuación.

En el presente trabajo se ha empleado un espectrofotómetro de UV-Vis-NIR de la marca Jasco modelo V-670. En el caso de la caracterización de polvos, y vidriados depositados sobre baldosas, los espectros se realizaron entre 200 y 1000 nm, con el fin de detectar las bandas más importantes de absorción en la región del visible.

3.2.2. Difracción de rayos x.

La técnica de difracción de rayos X es muy útil para la obtención de información acerca de la estructura, composición y el estado policristalino de los materiales. Por analogía con la difracción de luz por una red óptica, los cristales, con sus estructuras las cuales se repiten regularmente en el espacio, son capaces de difractar la radiación de longitud de onda similar a la separación interatómica de 1 Å aproximadamente (8).

Un cristal (grano) se encuentra constituido por pequeñas subunidades llamados “dominios coherentes de difracción” (subgranos, cristalitos) que son los pequeños volúmenes donde es posible aplicar la operación de simetría de traslación dentro del mismo; la orientación espacial entre dominios vecinos difiere levemente. Esto es lo que se denomina “estructura de mosaico” (Figura 3.3), en la que los cristales se consideran “idealmente imperfectos”.

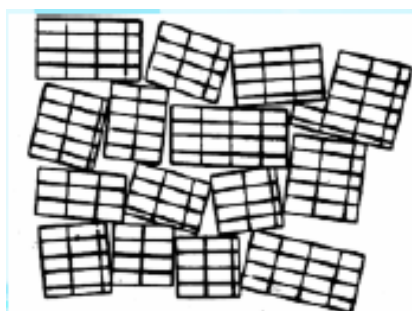


Figura 3.3. Estructura de mosaico.

En este sentido, el concepto de monocristal y policristal es relativo a la técnica que se utiliza para su estudio y depende de la zona excitada en el experimento. Por ejemplo, para un microscopio de transmisión, que puede iluminar áreas del orden de 1 μm , un material con cristales de 10 μm se comportará como monocristal a los efectos de obtener patrones de difracción de electrones, mientras que este mismo material al ser estudiado en un experimento de difracción de rayos X, donde la zona iluminada tenga dimensiones de milímetros, se comportará como un policristal. El concepto de polvo es una idealización del policristal cuando no existen efectos de orientación preferente de sus cristalitos. Una muestra reducida a

polvo impalpable constituye el ejemplo idóneo de este concepto, pero también lo es una muestra masiva que al cristalizar (o en un proceso de compactación) está compuesta por un gran número de cristales dispuestos al azar.

Según la ley de Bragg, la difracción de rayos X puede ser vista como un proceso que tiene una similitud con el fenómeno de reflexión de los planos atómicos del cristal. Los planos cristalinos son iluminados con un ángulo de incidencia θ y los rayos X son dispersados con un ángulo de reflexión también igual a θ . Los rayos incidente y difractado están en el mismo plano que la normal a los planos del cristal. Bragg razonó que habría una interferencia constructiva únicamente cuando la diferencia de camino entre los rayos difractados a partir de planos paralelos en el cristal equivaliese a un número entero de longitudes de onda.

La derivación de la ley de Bragg se muestra en la Figura 3.4. Dos haces de RX, 1 y 2, son reflejados desde planos adyacentes A y B dentro del cristal, y se desea saber bajo qué condiciones los haces reflejados 1' y 2' están en fase. El haz 22' tiene que viajar una distancia extra xyz con respecto al haz 11', y para que 1' y 2' estén en fase, la distancia xyz debe ser igual al total de longitudes de onda. La distancia perpendicular entre pares de planos adyacentes, el espaciado d y el ángulo de incidencia o ángulo de Bragg θ , están relacionados con la distancia xy por:

$$xy = yz = d \cdot \sin \theta$$

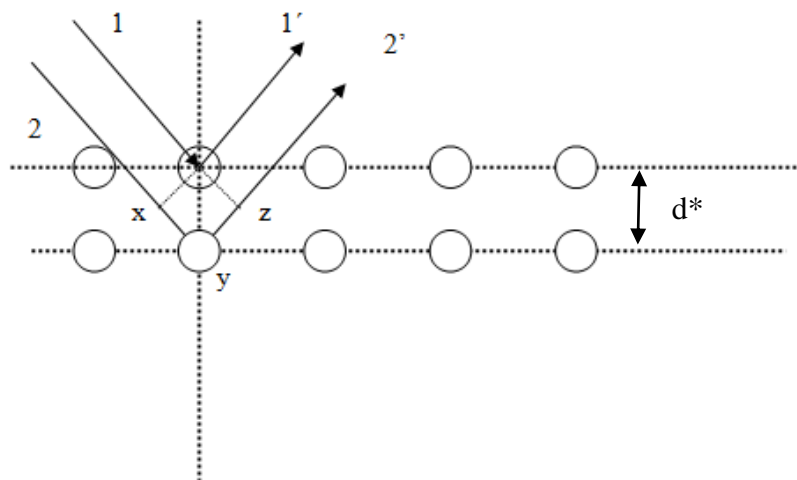
$$xyz = 2 d \cdot \sin \theta$$

$$xyz = n\lambda$$

Por tanto,

$$2 d \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (\text{ec. 3.7. Ley de Bragg})$$

Figura 3.4. Planos de difracción que favorecen la Ley de Bragg.



Supongamos que tenemos un monocristal que rotamos manteniendo fija la dirección del haz incidente con respecto al plano de difracción (ángulo θ). Esto ocasionará que el haz difractado describa una rotación similar, debido a los diferentes planos (hkl) de la familia, a una trayectoria que forma un cono en el espacio, tal como se aprecia en la Figura 3.5. En el caso de un policristal, podemos usar la idea anterior teniendo en cuenta que en el policristal, tenemos un número muy grande de pequeños cristallitos con todas las orientaciones posibles, es decir, existirán cristallitos con las orientaciones equivalentes a las rotaciones que imaginamos anteriormente para un monocristal. El resultado es análogo, es decir, se produce (sin necesidad de rotarlo) un cono de difracción para los planos (hkl).

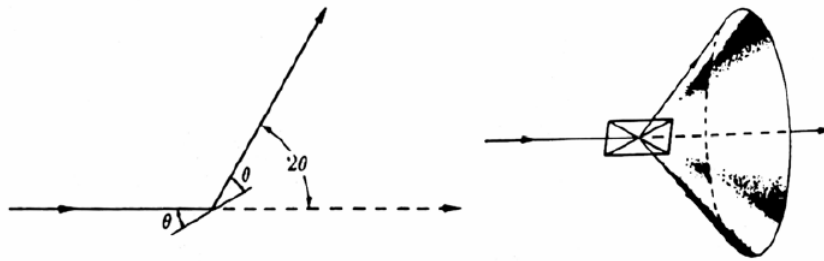


Figura 3.5. Rotación de un monocristal manteniendo fijo el haz incidente (ángulo θ).

Para el estudio de la difracción de rayos X producida por muestras de polvo se utilizan fundamentalmente dos tipos de equipos: (a) cámaras de difracción con detección fotográfica y (b) difractómetros cuyo sistema de detección es mediante transductores que convierten fotones en pulsos de corriente.

a) Cámaras de difracción: en las cámaras (Figura 3.6) la muestra, con un diámetro de entre 0.5 -1mm., se coloca en el centro de la cámara en frente del colimador de rayos X. Esta cámara de forma cilíndrica, tiene en la superficie interior una película fotográfica sensible a los rayos X. Tras un tiempo de exposición que dependerá del tipo de material, se procede al revelado fotográfico de la película. En la película aparecen los anillos de difracción típicos, en la cual podemos medir la distancia entre dichos anillos y así determinar las distancias interplanares. La medida de las intensidades se realiza por estimación visual o usando un microdensitómetro. Actualmente las cámaras se usan cuando la cantidad de muestra es muy pequeña, ya que permite trabajar con volúmenes de muestra de hasta 1mm^3 .

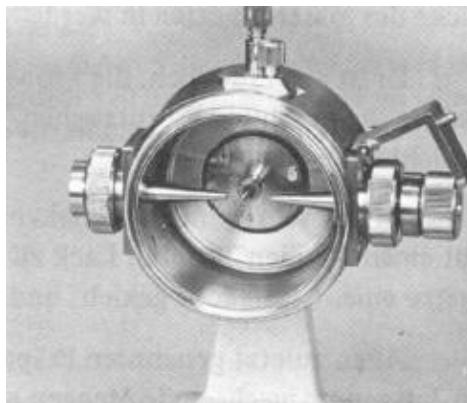


Figura 3.6. Cámara de difracción

b) Difractómetro: en estos equipos la radiación producida por un tubo de rayos X es colimada e incide sobre la muestra. Los cristalitas de la muestra que estén en condición de difracción producen la difracción de los rayos X (conos de difracción). Durante el proceso puede haber diferentes tipos de movimiento del porta-muestra, brazo del detector y brazo del tubo de rayos X, dentro de la geometría denominada de Bragg-Brentano las geometrías más comunes son:

- Geometría 2θ - θ : el brazo del detector y el porta muestra se mueven de forma acoplada, cuando el brazo se mueve un ángulo 2θ , el porta muestra se mueve un ángulo θ .
- Geometría θ - θ : en este caso el porta muestra queda fijo y se mueven el brazo del detector y el brazo del tubo de rayos X.

Se distinguen dos direcciones en el difractómetro, la del eje θ - 2θ conocida como dirección axial y la del plano del difractómetro conocida como plano ecuatorial. El objetivo de los diferentes componentes de la óptica es la controlar la divergencia de los haces, es decir, la divergencia axial (δ o Δ) y la divergencia ecuatorial (γ). La óptica del difractómetro hace referencia a los distintos componentes que se colocan en los brazos del goniómetro incluido el tubo de rayos X con el objetivo de controlar el camino de los haces durante el fenómeno de la difracción, básicamente son (Fig. 3.7):

-El foco: puede ser puntual o lineal dependiendo de las aplicaciones, en los difractómetros convencionales el foco es lineal.

-Rejilla de iluminación (*divergence slit*): controla el área de muestra irradiada.

-Rejilla antidispersante (*antiscatter slit*): controla que no lleguen al detector dispersiones que no pertenezcan al máximo.

-Rejilla del detector (*receiving slit*): controla el ancho angular en el plano del círculo de focalización por el que llegan los fotones al detector.

-Rejilla Soller (*Soller slit*): sistema de laminillas paralelas que disminuye al máximo la divergencia axial.

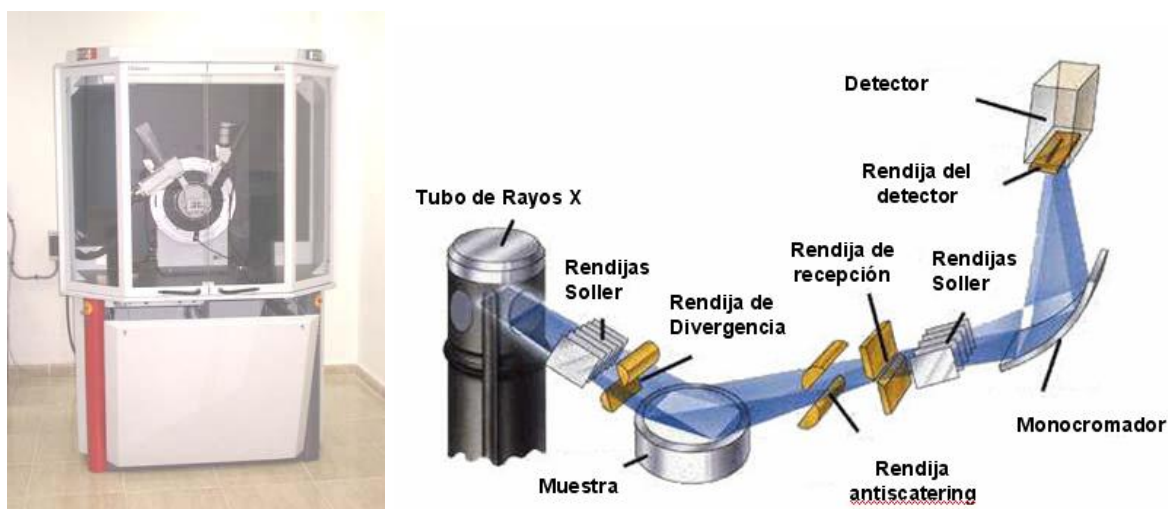


Figura 3.7. Difractómetro: geometría.

La longitud de onda empleada normalmente en rayos X es la radiación K_{α} emitida por el cobre de $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$. Cuando los cristales difractan los rayos X, los átomos o iones actúan como fuentes puntuales secundarias de emisión de rayos X. Para una familia de planos dada, son posibles normalmente varias soluciones de la ley de Bragg, para $n= 1, 2, 3$, etc. Es habitual, sin embargo, fijar $n=1$ ya que por ejemplo para situaciones de $n=2$ el espaciado d es reducido a la mitad doblando el número de planos de la familia (9).

En la presente investigación se ha utilizado un difractómetro Siemens modelo D5000 dotado de cátodo de cobre con $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ con filtro de níquel y monocromador de grafito. Las medidas se efectuaron con un voltaje de 40 kV y 20 mA, en el intervalo 2θ de 20 a 70° con una velocidad de goniómetro de 0.05 °2θ/s y tiempo de recogida de cuentas por paso de 1s.

La interpretación de los resultados de los difractogramas obtenidos por difracción de rayos X se realiza basándose en las posiciones 2θ y la intensidad de los picos obtenidos. Dichos factores dependen de forma especial del tipo de muestra y la preparación de las mismas.

Es necesario para la obtención de un buen difractograma la preparación de polvos orientados al azar, es decir, que no presenten orientación preferente. Este es el caso de las partículas cristalinas que tienen un hábito laminar ó fibroso y cuyo problema es muy difícil de eliminar. En los minerales arcillosos, grafito, etc., ocurre con frecuencia este problema, ya que la preparación de las muestras por los métodos tradicionales favorece el que las partículas se orienten, depositándose en el portamuestra con sus dimensiones mayores paralelas al plano del mismo. Este hecho viola la condición principal del método de polvo (estadísticamente desordenado) y afecta gravemente a las medidas de las intensidades.

En la construcción de una red recíproca para una muestra policristalina, cada cristalito tiene asociado a él una red recíproca cuyo origen está en la esfera de Ewald en el punto donde el rayo incidente emerge de ella (9). Debido a que hay muchos de tales cristalitos y que éstos están orientados completamente al azar no es posible distinguir las redes de los distintos monocristales. Por el contrario, los vectores cuyo origen es la red recíproca se unen en esferas concéntricas cuyos radios son los distintos vectores posibles de la red recíproca. Cada esfera de la red recíproca intersecta con la esfera de reflexión. Como los conos de difracción son concéntricos alrededor del haz de rayos X, éstos pueden ser interceptados por medio de una cámara cilíndrica en dos arcos. La distancia entre los arcos puede ser cuantificada, por lo que pueden medirse los ángulos de difracción. Esto permite, además, determinar las longitudes de los vectores de la red recíproca, ya que $r_{hkl}^* = 1/d_{hkl}$, pero no las disposiciones relativas de los mismos, lo que explica las dificultades que presentan las asignaciones de índices a las reflexiones hkl de un diagrama de polvo.

El difractómetro de polvo (Fig. 3.7) es un instrumento que posee un contador electrónico que puede formar un ángulo variable con el haz incidente de rayos X (2θ . 0-180°). La muestra es normalmente plana y es iluminada por un haz ligeramente divergente, que permite la generación de haces reflejados más intensos y fáciles de detectar, ya que el portamuestras bisecta el ángulo que forma el haz incidente y el eje del contador. Mecánicamente, el aparato funciona de modo que cuando la muestra gira un ángulo θ , el

contador gira 2θ . Este movimiento θ - 2θ es el que ha hecho que se le denomine también con el nombre de difractómetro de dos círculos. Los registros de los difractómetros de polvo son gráficos. Normalmente, el ángulo de difracción varía de 2° a 160° .

Los diagramas de polvo tienen múltiples aplicaciones como método de análisis y control de los materiales sólidos cristalinos. Cada compuesto cristalino tiene un diagrama de rayos X que le es característico. Estos diagramas están coleccionados en las fichas y libros del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) y agrupados en índices de compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales (10).

La difracción de los rayos X se utiliza como método analítico para el estudio cualitativo de mezclas. Este estudio es fácil si los diagramas de los constituyentes de las mezclas son conocidos. El procedimiento de identificar una mezcla es el de ir eliminando las reflexiones del constituyente identificado; esto es, se sustraen del diagrama experimental las líneas de la sustancia identificada en primer lugar, y que normalmente es la que se encuentra en mayor cantidad en la mezcla (es la que tendrá la reflexión más intensa); luego, las líneas de los otros constituyentes se van eliminando hasta que todas las líneas o el mayor número de ellas han sido reconocidas.

Para las determinaciones del tamaño de celda se hizo uso de los programas POWCAL (*powder calculation*) y LSQC (*least-square-calculation*) del Departamento de la Universidad de Aberdeen (Reino Unido). El primero de estos programas, refina los valores del espaciado cristalino d obtenido previamente por DRX en los polvos policristalinos mezclados con un patrón interno usado como referencia (α - Al_2O_3); el segundo programa calcula los parámetros de celda cristalográficos comparando los valores refinados de d con los valores estándares.

El tamaño de cristalito de las fases con cristalización incipiente tales como anatasa y rutilo cristalizadas en los diferentes composites de base titania estudiados, se utilizó el método de Scherrer mediante la ecuación 3.8:

$$D = \frac{K\lambda}{B_{1/2} \cos \Theta_B} \quad (\text{ec. 3.8})$$

donde, D es el tamaño de grano promedio, Θ_B es el ángulo de Bragg, λ es la longitud de onda de rayos x utilizada y K es una constante dependiente de la geometría de la celda elemental cuyo valor típico oscila entre 0,85 y 0.99. $B_{1/2}$ es la anchura del pico de difracción considerado medida a media altura corregida por la anchura de referencia para cuarzo en las mismas condiciones de difracción (11).

3.2.3 Picnometría de gases: método B.E.T.

En muchas ocasiones, el método de preparación de los sólidos induce a estructuras porosas (12), tal es el caso de precipitados obtenidos a partir de una disolución que origina partículas que se aglomeran y forman un agregado poroso, la cristalización hidrotermal de sólidos microporosos cristalinos, donde el peculiar ordenamiento de sus unidades de

construcción genera cavidades intra-cristalinas de tamaño molecular o la eliminación de materias volátiles durante tratamientos térmicos.

La adsorción, se define como la acumulación de material (denominado adsorbato) en una superficie, es muy diferente de la absorción, que es un fenómeno de volumen. Se consideran dos tipos de adsorción:

i) Fisisorción: la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química, suele ocurrir a temperaturas menores y, puede dar lugar a multicapas.

ii) Quimisorción: la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación, más o menos intensa, para dar lugar a una especie distinta. Este proceso es muy específico, ya que necesita de energías mayores que la fisisorción, además en este caso, se forman monocapas.

Las medidas de adsorción de gases, siguen un mecanismo de adsorción física y se utilizan ampliamente para la caracterización de una amplia variedad de sólidos porosos, como óxidos, carbones, zeolitas o polímeros orgánicos. A medida que disminuye el tamaño del poro aumenta el potencial de adsorción. En el caso de que el poro sea suficientemente ancho las moléculas se irán adsorbiendo formando una monocapa, y a medida que aumenta la cantidad adsorbida, el adsorbato se ordena en capas sucesivas (llenado en multicapas). La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción.

El método BET, desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller, se basa en la adsorción de un gas inerte a baja temperatura sobre una superficie sólida. En el caso de muestras con una superficie específica expuesta igual o superior a $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$, el gas analítico que se utiliza es el nitrógeno. Se determina por tanto, la cantidad adsorbida en el equilibrio, a su punto de ebullición normal ($-195,8 \text{ }^\circ\text{C}$) y en un intervalo de presiones inferior a una atmósfera. Los datos obtenidos requieren de un equipo capaz de medir volumétrica o gravimétricamente la cantidad de moléculas de este gas que son adsorbidas como una monocapa por el sólido (cuando los materiales presentan superficies específicas inferiores a $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$, el gas utilizado es el kriptón). La técnica BET permite evaluar la porosidad total de la muestra y la distribución del tamaño de los poros mediante la utilización del nitrógeno como gas adsorbente, mientras que la determinación de la densidad real de la muestra requiere el uso de un picnómetro de helio. La determinación de estos datos es de gran interés en productos desarrollados por la industria farmacéutica, cerámicas, materiales catalizadores, refractarios, porosos o microporosos y pulverulentos (carbón activo).

El ensayo se basa en la teoría de Langmuir. La isoterma de adsorción BET se indica en la ecuación 3.9;

$$\frac{P}{v[P_0 - P]} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{ec. 3. 9})$$

donde P_0 : presión de saturación o presión de vapor del gas licuado a la temperatura de adsorción

n_m : cantidad adsorbida cuando una monocapa cubre toda la superficie.

c : constante relacionada exponencialmente con la energía de adsorción de la capa adsorbida. $c = \text{Exp}\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$, donde E_1 es el calor de adsorción de la primera capa; E_L , el calor de la segunda y sucesivas (que es igual al calor de licuefacción del gas).

La ecuación 3.9 se puede representar mediante una recta de $P/v(P_0-P)$ frente P/P_0 . Normalmente, el rango en que se cumple la linealidad de esta ecuación, es $0.05 < P / P_0 < 0.35$. El valor de la pendiente y de la ordenada en el origen se emplean para calcular la monocapa adsorbida de gas n_m y la constante BET, c . Si se define N_m como el número de moléculas requeridas para cubrir una masa unitaria con una monocapa, N_A como el número de Avogadro, y si se conoce el área cubierta por una molécula, a , se puede calcular el área por unidad de masa de material.

$$\text{Area / unidad de masa} = N_m a \quad N_m = N_A \frac{n_m}{0.022414 \text{ m}^3 / \text{mol}} \quad (\text{ec. 3.10})$$

En el campo de la catálisis en sólidos, el área superficial es un factor importante en la actividad catalítica. Materiales porosos inorgánicos como la sílice mesoporosa tienen áreas de varios cientos de m^2g^{-1} , lo que posibilita su aplicación en procesos catalíticos eficientes. El área superficial de las nanopartículas está íntimamente relacionada con el tamaño de éstas. Al disminuir el tamaño de partícula, en general, aumenta el área superficial y se observa una absorción a menor longitud de onda a medida que el tamaño de la partícula decrece.

Clásicamente, las medidas se llevan a cabo utilizando una muestra evacuada encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido a la que se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone la monocapa, y en consecuencia el número de moléculas. Un cálculo directo da luego el área superficial de la muestra. Un aspecto deseable de esta técnica es que solo incluye medidas fundamentales de fuerza y longitud (volumen). No hace falta calibración con la ayuda de patrones de referencia.

Los estudios se realizaron con un analizador de superficie específica BET y porosidad Gemini V con desgasificador Flow Prep de la marca Micromeritics (similar al de la Figura 3.8).



Figura 3.8. Instrumento B.E.T de Micromeritics.

En el procedimiento llamado de flujo dinámico, la circulación de una mezcla de gas se realiza sobre, y a través de, una muestra enfriada a la temperatura del nitrógeno líquido. La mezcla de gas es una combinación de nitrógeno y un componente no condensable en una proporción tal que el nitrógeno sea suficiente sólo para formar la monocapa. El nitrógeno se libera al retirar el baño de nitrógeno líquido y se calienta la muestra. Se mide luego su cantidad, y se deduce el área superficial de la muestra. Este método requiere calibración inyectando volúmenes conocidos de gas nitrógeno y determinando la respuesta del instrumento. Las limitaciones de este método radican en la exactitud para sólidos con valores de superficie inferiores a $10 \text{ m}^2/\text{g}$, en superficies sólidas cargadas (dada la no-polaridad de la molécula de N_2), cuando existe condensación capilar y/o formación de multicapas y cuando los sólidos en estudio sufren transformaciones de fase durante el tratamiento térmico inicial (necesario para una buena desgasificación de la superficie).

Para suplir las limitaciones mencionadas, se desarrollaron otros métodos de determinación de superficie específica. Entre otros, se puede citar la determinación de superficie por adsorción de soluciones acuosas de colorantes o moléculas orgánicas, ampliamente utilizados en arcillas. La comparación de los resultados, obtenidos por estos métodos con los obtenidos por el de adsorción de N_2 , en arcillas, indicó una sub-evaluación de la superficie por el último método. Esto se origina por el mejor acceso que tienen a los sitios cargados eléctricamente de la superficie las moléculas polares utilizadas como sonda: agua, glicerol, azul de metileno, bromuro de cetil piridina, etc., que las no polares como el N_2 . Entre estos métodos los más utilizados, particularmente por su buena reproducibilidad, son los de Lombardi, Dapino, Montardit y Torres Sánchez de agua vapor y etilenglicol monoetil éter (EGME). Siendo el primero el más representativo de las condiciones naturales de arcillas, ampliamente utilizado en la determinación de superficie de minerales que expanden y que permite diferenciar las distintas superficies interna y externa de estos minerales. En los últimos años la utilización de esta adsorción, se ha extendido a la determinación de superficies de suelos, debido a su simplicidad y a la gran proporción de minerales expansibles que los constituyen.

3.2.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM)

Un microscopio es un sistema óptico que transforma un objeto en una imagen, pudiendo amplificar detalles característicos del mismo. Con el microscopio óptico se resuelven detalles del orden del micrón y emplea un haz de luz en el rango de longitudes de onda del visible. El microscopio electrónico alcanza resoluciones del orden de los angstrom,

ya que un haz de electrones de muy corta longitud de onda interacciona con los átomos de la muestra.

El concepto de resolución está relacionado con la capacidad de distinguir detalles finos en una imagen. En otras palabras, es la distancia mínima r_I a la cual podemos distinguir, claramente, dos puntos como entidades separadas.

La resolución teórica del microscopio electrónico es:

$$r_I = \frac{0.61\lambda}{\alpha} \quad (\text{ec. 3.11})$$

Para valores de $\lambda = 0,037 \text{ \AA}$ y $\alpha = 0.1$ radianes, la resolución nominal es 0.2 \AA .

Dentro de la familia de microscopios electrónicos, se encuentran el microscopio electrónico de transmisión (*T.E.M*) y el microscopio electrónico de barrido (*S.E.M*). Cada uno de ellos, permite el estudio de diferentes características de una muestra. El *S.E.M* provee información sobre morfología y características de la superficie, mientras que con el *T.E.M* se centra en la estructura interna y detalles ultra-estructurales.

Históricamente, la necesidad de encontrar una técnica que superara las limitaciones del microscopio óptico apareció a finales del siglo XIX. Abbe determinó que no era posible mejorar significativamente la resolución del mismo mediante la iluminación con ondas electromagnéticas. Por tanto, se planteó el reto de buscar soluciones para observar más allá de estos límites. En el siglo XX, el descubrimiento de los electrones por J.J. Thomson sumado a la teoría onda-corpúsculo de De Broglie, sentaron las bases para que Busch presentara, en el año 1926, el diseño de una lente electromagnética, con la finalidad de enfocar un haz de electrones de la misma forma que en la óptica se enfoca la luz mediante lentes. Este aporte permitió a E. Ruska y M. Knoll en 1933, la construcción de un prototipo de *T.E.M*. Dos años más tarde, Knoll propuso el *S.E.M*. De ambos, el *T.E.M* sufrió una evolución mucho más rápida ya que en 1939, Siemens produjo el primer equipo comercial. Para el *S.E.M* hubo que esperar hasta los años 60, ya que surgieron dificultades en la obtención de un sistema de barrido con el debido sincronismo, así como de un sistema de detección con suficiente rapidez de respuesta.

3.2.4.1 MICROSCOPIO ELECTRONICO DE TRANSMISION.

El *T.E.M* se asemeja a un proyector de diapositivas. Un proyector genera un haz de luz que se ve modificado al atravesar una diapositiva, es decir, la imagen que aparece en ella se transmite al haz modificándolo a su salida, luego se proyecta sobre una pantalla, resultando una imagen aumentada. La diferencia con respecto al proyector estriba en que esta técnica emplea un haz de electrones que atraviesan la muestra. Por otro lado, la imagen se proyecta sobre una pantalla de un material fosforescente (13).

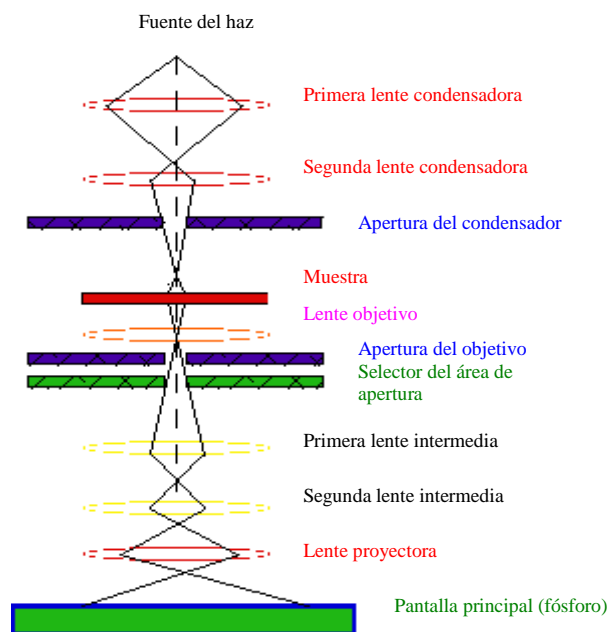
Está constituido por una columna vertical, que se encuentra al vacío, y que está compuesta por las siguientes partes, ver Figura 3.9:

1. Del cañón de electrones se emite el haz de electrones monocromático. Se encuentra ubicado en la parte superior de la columna. Está constituido por un filamento (cátodo), un cilindro con una apertura central, llamado cilindro de Wehnelt que rodea al filamento y tiene un potencial ligeramente más negativo que éste. El ánodo se

encuentra por debajo del cilindro de Wehnelt. El filamento es calentado por el paso de corriente (alrededor de 2800 K). Los electrones emitidos termoiónicamente por el cátodo son acelerados hacia el ánodo, pasan por la apertura circular central de éste y un haz de alta energía es emitido hacia la columna del microscopio.

2. El haz se focaliza en un rayo pequeño fino y coherente en las lentes condensadoras 1 y 2. La primera, más grande, controlada desde el *spot size*, modifica el tamaño del haz para poder acceder a la muestra. La segunda, controlada por el brillo y la intensidad, cambia el rayo de un tamaño disperso a uno más estrecho.
3. El haz sufre modificaciones al pasar por la apertura condensadora (selector), bloqueando los electrones que se encuentran en ángulos altos con respecto al eje del haz.
4. El haz contacta con la muestra y partes de la misma son transmitidas.
5. Esta fracción transmitida se focaliza en la lente objetivo dando una imagen.
6. El haz puede sufrir nuevas restricciones mediante aperturas del objetivo adicionales y selectores de área. La apertura del objetivo potencia el contraste por el bloqueo de los electrones difractados a ángulos altos, el selector de área permite al usuario controlar la difracción de electrones.
7. La imagen atraviesa la columna a través de las lentes intermedia y proyectora siendo aumentada a su paso.
8. La imagen choca contra la pantalla de fósforo iluminándola. Las zonas más oscuras de la imagen representan aquellas áreas de la muestra con menor transmisión (espesas o densas). Las zonas más luminosas de la imagen representan las áreas de la muestra donde ha existido una mayor transmisión (más finas o menos densas). En las pantallas fluorescentes, éstas se encuentran recubiertas por una pintura de fluoruros de cinc y cadmio, que genera fluorescencia cuando son bombardeadas por electrones, generando una imagen en el rango de las longitudes de onda del visible.

Figura 3.9. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.



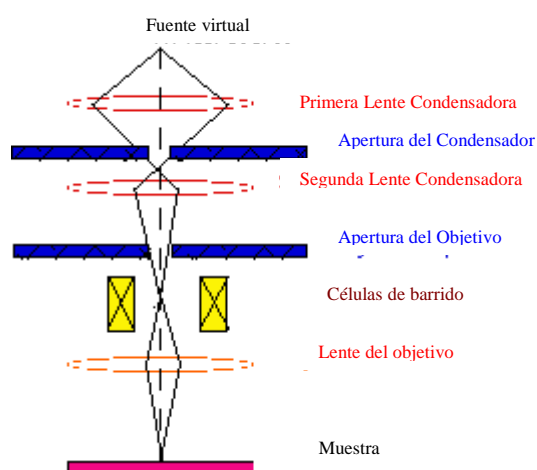
Mediante el microscopio electrónico de transmisión podemos estudiar la ultraestructura de un material orgánico o inorgánico. Entre las aplicaciones del *TEM* para el estudio de materiales se pueden destacar:

1. Determinación de estructura cristalina en minerales, metales, etc.
Identificación de planos cristalinos y tamaños de partícula.
2. Estudio de catalizadores.
3. Determinación de impurezas, precipitados, etc.
4. Identificación de bordes de grano e interfaces en metales.
5. Estudio de fases y zonas cristalinas en polímeros.
6. Cambios estructurales de materiales sometidos a diferentes tratamientos térmicos.

3.2.4.2 MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO.

El microscopio electrónico de barrido (*SEM*) es similar al microscopio electrónico de transmisión. Ambos tienen ciertas características comunes tales como un cañón de electrones donde se genera el haz de electrones, lentes condensadoras y objetivo, sistema de vacío. La diferencia principal entre ellos es la manera en que forman y magnifican la imagen. Esto hace que la información que se obtenga de cada uno sea distinta. Mientras el *TEM* permite el estudio de la ultraestructura de muestras delgadas, el SEM posibilita conocer la morfología superficial. En el microscopio electrónico de barrido, el haz electrónico, atraviesa la columna y llega a la muestra. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que barre la muestra punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. El detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódicos (CRT). El barrido del haz está sincronizado con el barrido del CRT y produce una relación uno a uno entre puntos de la muestra y puntos en el CRT (14).

Figura 3.10. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.



Como se observa en la Figura 3.10, se compone por las siguientes partes:

1. La fuente virtual que representa al cañón electrónico con un filamento que genera el haz monocromático de electrones (fuente de iluminación).
2. El haz pasa por la lente condensadora que forma el rayo y lo limita en cuanto a cantidad de corriente que lleva. Trabaja conjuntamente con la apertura del condensador para eliminar los electrones del haz con mayor ángulo.
3. En la segunda lente condensadora el rayo pasa a tener coherencia y delgadez.
4. La apertura del objetivo elimina los electrones de mayor ángulo de este haz más dirigido.
5. Un conjunto de células barren ciertos puntos por un periodo de tiempo según la velocidad de barrido formando una rejilla.
6. La lente objetivo focaliza el rayo en la zona de la muestra que queremos observar.
7. Cuando el rayo choca con la muestra, se producen interacciones que son detectadas con varios instrumentos y transformadas en señales eléctricas.
8. Antes de pasar el haz a otro punto del barrido, se cuentan las interacciones que se producen en la muestra (a mayor número de interacciones, se generan en la pantalla puntos más brillantes).
9. Este proceso se repite hasta que se concluye la rejilla del barrido.

Para que funcione correctamente todo este sistema, se necesita que se produzca el vacío mediante una bomba. Entre los detectores que transforman las interacciones que se producen en el interior de la muestra por el choque del haz de electrones con la muestra podemos tener el detector de secundarios o retrodispersados, que son los electrones que son arrancados de la misma muestra por el haz incidente (con esta señal se obtiene una imagen de la muestra muy similar a la visión del ojo humano debido a la gran profundidad de foco de esta señal), y el *EDX* que se trata de un detector de rayos X con la que se obtiene información un análisis elemental de la muestra.

La señal de electrones secundarios es la que se emplea normalmente para tener una imagen de la muestra. Es la señal que nos proporciona una imagen más real de la superficie que estamos estudiando, se considera que un electrón secundario es aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV y un electrón retrodispersado el que lo hace con una energía mayor. La señal de éstos últimos está compuesta por aquellos electrones que proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones. La intensidad de la señal de retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material, es decir, a mayor número atómico mayor intensidad. Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor *Z* se verán más oscuras que las zonas que tienen un mayor número atómico. Esta es la aplicación principal de la señal de retrodispersados.

En el presente trabajo se ha hecho uso de la técnica de microscopía electrónica de barrido para el estudio de los polvos tanto crudos como calcinados en el microscopio de los Servicios Centrales de la Universidad Jaume I (Leica, Leo440). Las condiciones de operación para la observación de la microestructura de las muestras fueron: voltaje de aceleración = 10-20 kV, intensidad de sonda = 150-500 pA.

3.2.4.3. ANALISIS POR DISPERSIÓN DE ENERGÍAS DE RAYOS X (EDX)

La irradiación con electrones o protones de alta energía sobre una muestra inducen la excitación de los electrones de valencia internos que promocionan a capas más externas y

electrones externos decaen a la vacante del electrón excitado emitiendo una radiación x característica de los átomos irradiados. La adquisición de la radiación x dispersada y su análisis cuantitativo permite conocer la composición del material a una profundidad del orden de 2 μm (no es por tanto un método de análisis de superficie). Si bien se pueden construir sistemas EDX específicos, lo normal es que estén asociados a los microscopios electrónicos que proporcionan la irradiación de electrones. Desde 1960 es habitual que los equipos SEM o TEM estén equipados con sistemas de microanálisis EDX.

La adquisición de un espectro de dispersión de rayos X consiste en recoger durante un determinado tiempo, normalmente del orden de minutos, los fotones de rayos X que proceden de la muestra, clasificándolos según su energía. Un espectro de dispersión de energías se presenta usualmente como un histograma en donde el eje horizontal son unidades de energía, en kiloelectronvoltios (keV), y el eje vertical son número de cuentas o intensidad. La altura total de la escala se va autoajustando a medida que crece el número de cuentas de la energía del pico más alto.

Una vez adquirido el espectro con la ayuda de patrones o sin ellos y mediante el *software* adecuado se puede realizar la identificación de picos y el análisis cuantitativo o cálculo de la concentración de los diferentes elementos. La exactitud del espectro EDX depende de varios factores: los elementos ligeros H, He y Li no tienen suficientes electrones como para producir rayos X característicos y no son detectables, aparecen solapamientos de señal como es el caso de Ti K_{β} y V K_{α} , Mn K_{β} y Fe K_{α} ..., la emisión de rayos x en todas direcciones desde el punto de irradiación puede producir variaciones en el caso de muestras poco homogéneas dando resultados sesgados (15).

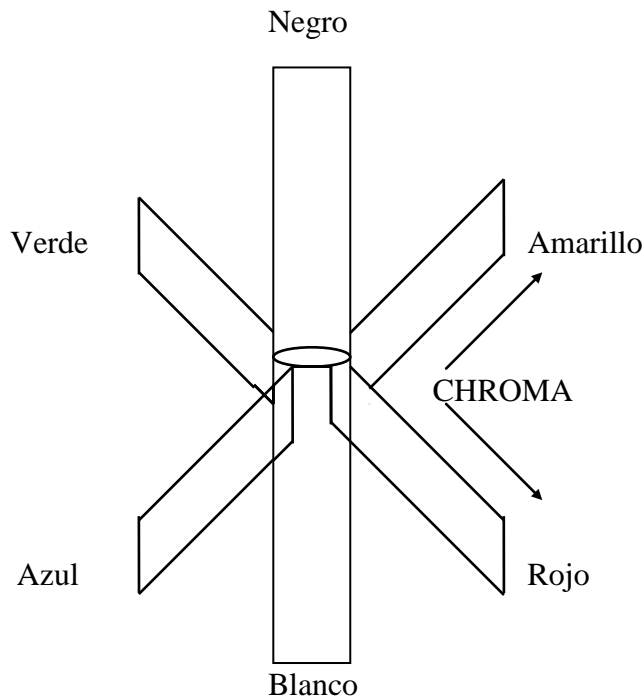
La preparación de muestras es, en general, sencilla. Los requisitos indispensables que deben cumplir son ausencia de líquidos, es decir, la muestra tiene que estar seca y además debe ser conductora de la corriente eléctrica. Este último requisito se cumple en los metales pero no en otro tipo de materiales, por lo que para hacer a la muestra conductora se la recubre de una capa de algún material conductor tal como el carbón o el oro. Este recubrimiento ha de ser suficientemente grueso como para que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra y suficientemente delgado para que no enmascare o tape las características superficiales de interés. Para ello, se emplean metalizadores que mediante *sputtering* depositan la capa de carbono u oro. Cuando el propósito del análisis de una muestra no incluye la obtención de un espectro de rayos X, se emplea el oro, pero si se necesita el análisis elemental de una muestra no conductora el recubrimiento ha de ser de carbono. Los análisis cuantitativos de las muestras se realizaron con la microsonda (Oxford) que va incorporada al microscopio (Leica, Leo440), obteniéndose el microanálisis de rayos X por dispersión de energías (EDX) en los puntos de interés. Las condiciones de operación en microanálisis de las muestras calcinadas fueron: voltaje de aceleración=20 kV, intensidad de sonda=500-1.000 pA.

3.2.5. Medidas colorimétricas CIEL*a*b*.

En las aplicaciones con baldosas cerámicas esmaltadas se midió el color obtenido. La descripción del color en la industria de los pigmentos inorgánicos se realiza a partir de los espacios uniformes de color, en definitiva, se implantan según el sistema de color de Munsell (16), con la combinación de tres parámetros del color que se representan en la Figura 3.11.

- (i) la claridad: que mide el grado de claridad-oscuridad en la progresión blanco-gris-negro.
- (ii) las características cromáticas: que dan cuenta del tono del color rojo-verde, amarillo-azul o cualquier otro matiz de color.
- (iii) la intensidad, saturación o pureza del color también denominado chroma que mide la proporción de energía absorbida por el objeto, si la absorción es intensa el chroma es alto.

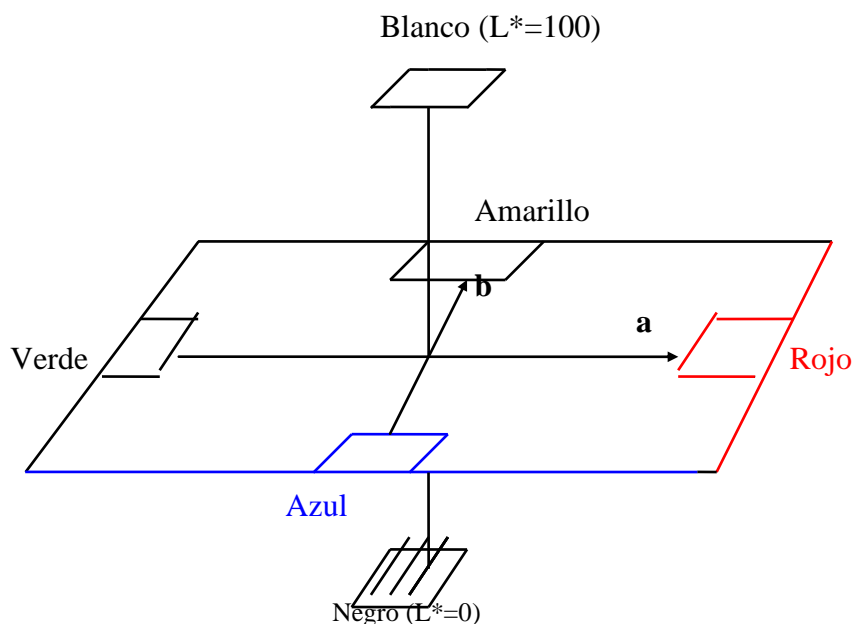
Figura 3.11. Espacio de Color de Munsell.



La CIE (17,18), en un esfuerzo para cuantificar el sistema de Munsell, de acuerdo con las transformaciones de uniformidad anteriormente desarrolladas, basadas en las investigaciones de Newton y Grassman (19,20), ha generado un observador estándar mediante la medida de las intensidades de tres fuentes de primarios (azul, verde y rojo) necesarias para igualar por mezcla al color considerado observado a través de una pequeña rendija. Siguiendo las funciones del cerebro humano, cualquier color puede ser igualado utilizando luces roja, verde y azul. Al principio, el color a igualar era observado a través de una rendija de 2° de apertura, posteriormente el ángulo de apertura se ha aumentado a 10° en los modernos colorímetros. Las intensidades de los tres valores triestímulos rojo, verde y azul necesarias para producir cualquier color, se almacenan en la memoria del colorímetro y se utilizan posteriormente para identificar un determinado color. Es decir, los colorímetros evalúan valores triestímulo, mientras que los espectrofotómetros miden la intensidad absorbida por el objeto a cada longitud de onda y convierten estos datos en valores triestímulo. Las medidas se realizaron espectrofotómetro de esfera SP60 suministrado de X-rite con iluminante D65 y con ángulo de 10°.

Con las transformaciones no lineales anteriormente discutidas, se transforman los valores triestímulo en las coordenadas cromáticas del espacio uniforme de color CIEL*u*v* o CIEL*a*b* (Figura 3.12).

Figura 3.12. Coordenadas cromáticas CIEL*a*b*.



En general, el ojo humano no es suficientemente sensible a las fluctuaciones de color. Por tanto las medidas de parámetros cromáticos se obtienen siempre con una indeterminación absoluta por lo menos igual al umbral diferencial del color, es por ello que en medidas colorimétricas se suele establecer una tolerancia de los parámetros cromáticos de $\Delta L^* = \pm 1,0$; $\Delta a^* = \pm 0,5$; $\Delta b^* = \pm 0,5$.

A la hora de evaluar la diferencia total entre dos colores Lab y L'a'b', las diferencias pueden parecer mayores o menores según cuál de los tres parámetros consideremos. Una herramienta a veces útil es la llamada Diferencia Total de color ΔE^* dada por la ecuación 3.12.

$$\Delta E^* = \left((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \right)^{1/2} \quad (\text{ec. 3.12})$$

3.2.6. Frita utilizada en el esmaltado.

En las aplicaciones con baldosas cerámicas esmaltadas se utilizó una frita de bicocción cerámica de base sílice (ver composición en Tabla 3.I), a la que se añadía un 10% de los composites y calcinada a la temperatura de maduración del vidriado (980°C) o a temperaturas inferiores según el caso, siguiendo la curva de la Figura 3.13.

Para obtener una frita, se diseña la composición de la misma en óxidos y se utilizan materias primas conocidas para obtener dicha composición considerando las pérdidas al fuego y de descomposición. Las materias primas se mezclan en molino y se funden en hornos rotatorios o continuos a 1500-1600°C. El material fundido es enfriado rápidamente (quenching) sobre agua o sobre rodillos de aire refrigerado para obtener el vidrio llamado frita en forma de granulado o de escamas respectivamente (21).

En el proceso de esmaltado el vidriado con los aditivos adecuados (pigmentos, adiciones al molino, cola...) se molturan en molino de bolas en medio agua para formar una barbotina o suspensión del material en el agua de viscosidad adecuada para ser depositado por inmersión, lengua (Doctor Blade) o pulverización sobre un soporte cerámico.

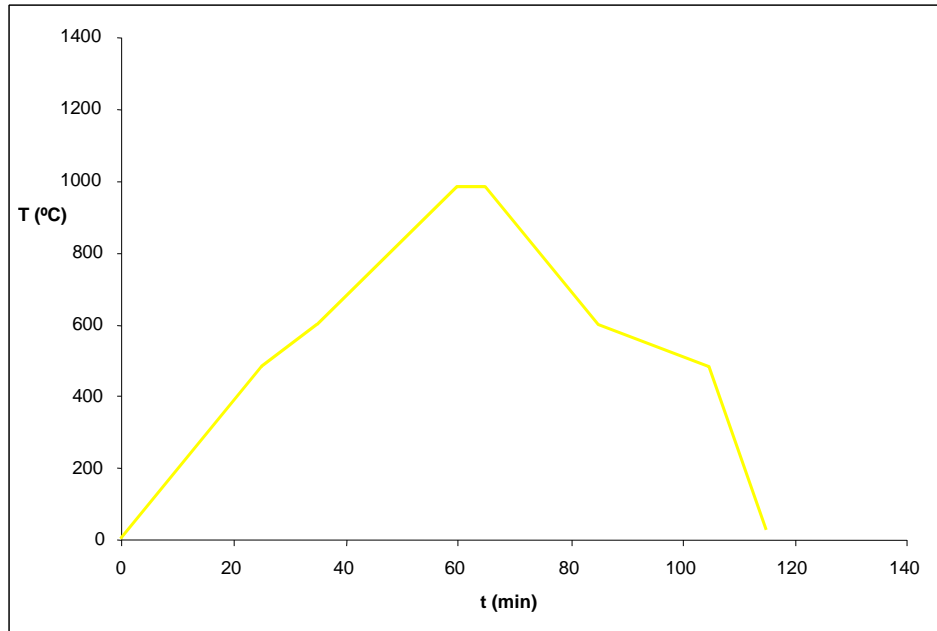
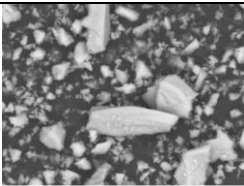


Figura 3.13. Curva de cocción de la fritilla utilizadas en este trabajo.

Tabla 3.I. Micrografía SEM y composición aproximada del porcentaje en óxidos (masa) por análisis reiterado EDX de la fritilla utilizada.

	BICOCCIÓN CON PLOMO
Óxido	
SiO₂	75
Na₂O	5
K₂O	2
CaO	2
MgO	-
ZnO	-
Al₂O₃	10
PbO	6

3.2.7. Seguimiento de la cinética de fotodegradación

Para realizar el seguimiento de la cinética de fotodegradación de los sustratos se realizó el montaje que aparece en la Figura 3.14.a. Los elementos que formaron el dispositivo fueron los siguientes:

1. Lámpara de mercurio de media presión de 125 W de potencia, con espectro de emisión que presenta tres líneas características a 254, 313 y 365 nm, que se empleó como fuente de radiación UV y cuya intensidad se encuentra dentro de los valores de umbral mínimo y saturación. Agitador de la disolución con el objetivo de facilitar el contacto entre el sustrato y los fotocatalizadores.

2. Reactor de vidrio de cuarzo (que minimiza el filtrado de la radiación UV de la fuente) con tubo refrigerante para evitar la rotura de la lámpara y que durante el transcurso de la reacción de fotodegradación, se produjesen variaciones en la temperatura de la disolución por efecto del calentamiento de la misma. A pesar de que la temperatura, como se ha comentado anteriormente, no modifica apreciablemente la velocidad de las reacciones fotocatalizadas, si que se evitaron de esta manera otros efectos secundarios que se hubieran podido producir por efecto del aumento de temperatura de la disolución.

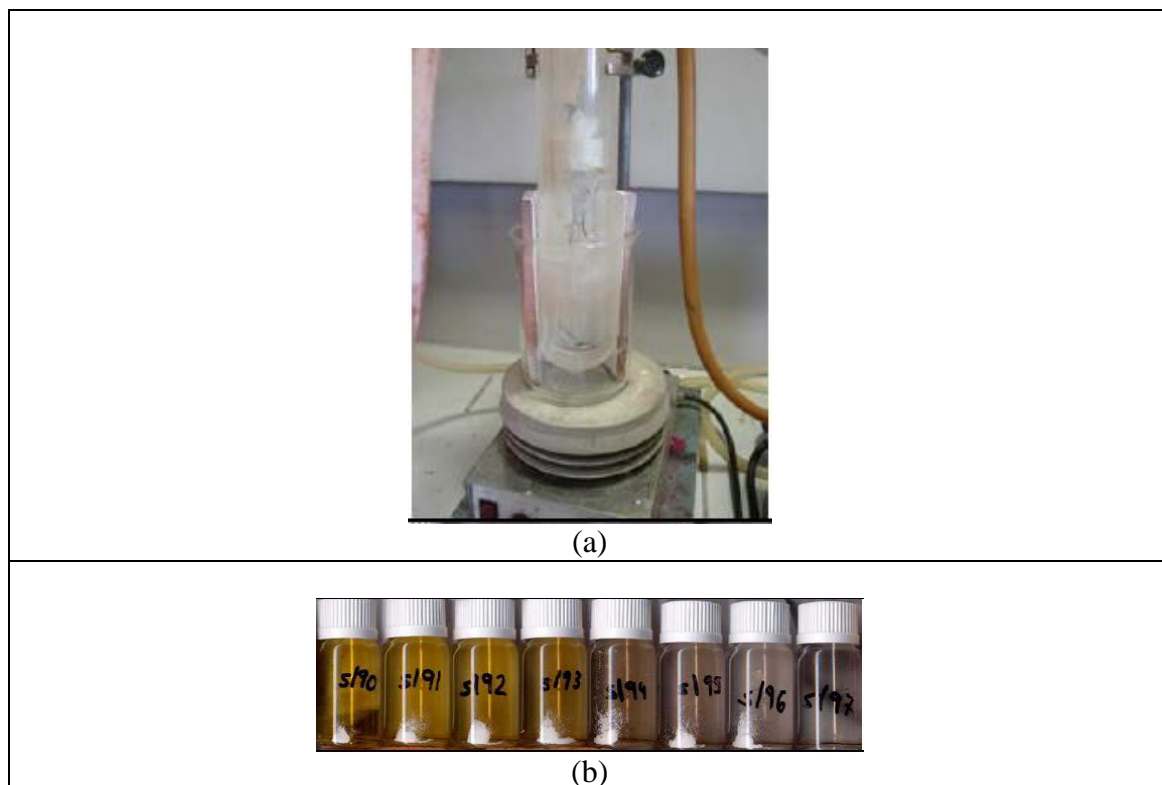
Se prepararon disoluciones del colorante monoazo naranja II de concentración $0.6 \cdot 10^{-4}$ M tamponadas a pH 7,4 con una mezcla de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (suministrados por *Panreac, S.A.*).

El pH elegido permitió obtener una velocidad adecuada para realizar el seguimiento de la reacción de fotodegradación y poder obtener resultados reproducibles. A cada disolución preparada de sustrato, se le añadió polvo, para preparar suspensiones de 500 mg/l. También se hizo lo mismo para el caso de los polvos de anatasa que se emplearon como referencia. Para el caso de las baldosas, se recubrieron las paredes del recipiente de la disolución de los sustratos con 6 baldosas esmaltadas cuyo tamaño fue de 4x15 cm (véase Figura 3.14.a).

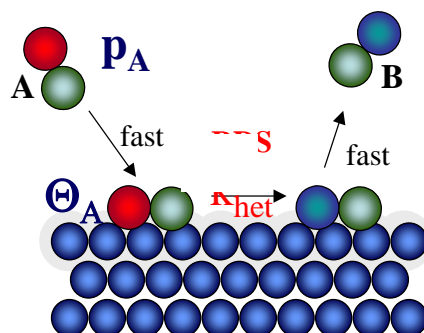
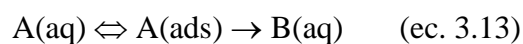
Para observar la evolución del proceso de fotodegradación de los sustratos se tomaron alícuotas de las disoluciones preparadas a diferentes tiempos. Para cada una de estas alícuotas se midió la absorbancia a 485 nm en un espectrofotómetro de UV-Vis-NIR preparado para la medida de líquidos. Los tiempos en los que se midió la fotodegradación del Naranja II fueron de 15, 30, 45, 60, 90 y 120 minutos.

Una vez obtenidas las absorbancias para cada uno de los tiempos, se trazaron curvas de absorbancia frente a tiempo. Relacionando los resultados obtenidos de absorbancia con la concentración de las muestras, se obtuvieron curvas cinéticas de pseudo-primer orden siguiendo el modelo de *Langmuir-Hinshelwood*, y a partir de éstas se calcularon los correspondientes tiempos de vida media, que permitieron realizar comparaciones entre los diferentes vidriados en polvo y esmaltados de una forma rápida y cómoda. Tanto baldosas como polvos, los cuales fueron sintetizados dos veces, se ensayaron por duplicado a fin de asegurar resultados de fotoactividad reproducibles.

Figura 3.14. Montaje preparado para determinar cinéticas por fotodegradación (a) y evolución de la intensidad del color de una disolución de Naranja II con la fotodegradación (b).



En general la degradación fotocatalítica sigue el modelo de Langmuir-Hinshelwood (22-23). En los procesos de catálisis heterogénea el modelo Langmuir-Hinshelwood considera la reacción entre dos especies adsorbidas sobre el catalizador (adsorbatos) frente al denominado modelo Eley-Rideal que postula la reacción entre una adsorbato y una molécula entrante. El modelo Langmuir-Hinshelwood en una reacción unimolecular se puede esquematizar en la ecuación 3.13.



la etapa limitante o determinante del mecanismo (RDS) es la etapa de descomposición en la superficie del catalizador, de manera que la velocidad de reacción considerada de pseudoprimer orden es el producto de la constante cinética asociada a la descomposición por la concentración de adsorbato Θ_A dada por la ecuación de adsorción de Langmuir.

$$\Theta_A = \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (\text{ec. 3.14})$$

En definitiva, la velocidad de eliminación o degradación del sustrato r viene dada por la ecuación (3.15).

$$r = \frac{dc}{dt} = k \left[\frac{Kc}{1 + Kc} \right] \quad (\text{ec. 3.15})$$

donde k es la constante de velocidad dependiente de la intensidad luminosa, K es la constante de adsorción y c es la concentración del sustrato que se pretende degradar.

A baja adsorción y también a baja concentración, ($Kc \ll 1$) la ec. 3.15 resulta ser una cinética de pseudo primer orden de acuerdo con la ecuación 3.16.

$$r = kKc \quad (\text{ec. 3.16})$$

$$\frac{dc}{dt} = kKc$$

separando variables:

$$\frac{dc}{c} = kKdt$$

integrando entre las condiciones iniciales $t=0$, $c=c_0$ y a un tiempo t se obtiene la ecuación integrada 3.17.

$$\ln \frac{c}{c_0} = kKt \quad (\text{ec. 3.17})$$

En este caso se denomina periodo de semivida $t_{1/2}$ o vida media al tiempo necesario para reducir, en estas condiciones, la concentración del sustrato a la mitad. Es decir, a partir de la ecuación 3.17 para $c=c_0/2$:

$$\ln \frac{c_0/2}{c_0} = kKt_{1/2} \quad (\text{ec. 3.18})$$

Resultando:

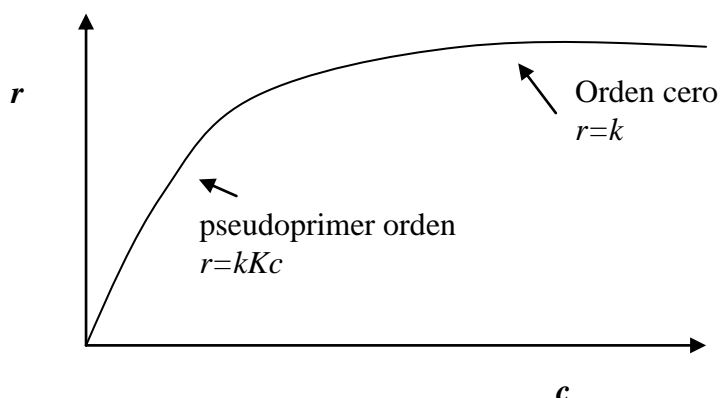
$$t_{1/2} = -\frac{\ln 2}{kK} \quad (\text{ec. 3.19})$$

Si la adsorción es alta y/o la concentración alta ($Kc \gg 1$) la cinética es de orden cero: la adsorción domina el proceso.

$$r=k \quad (\text{ec. 3.20})$$

En definitiva la velocidad de reacción presenta una dependencia con la concentración de acuerdo con la Figura 3.15: a bajas concentraciones la cinética es de pseudo primer orden $r=kKc$ y a alta concentración de orden cero $r=k$.

Figura 3.15. Velocidad de reacción en el mecanismo Langmuir-Hinshelwood en función de la concentración.



El mecanismo de degradación es en general complejo. El ácido Naranja II, un colorante sulfonato monoazo $C_{16}H_{11}N_2SO_4Na$ se utiliza como colorante modelo en los estudios de fotodegradación fotocatalítica. El mecanismo de degradación de este compuesto está bien descrito en la literatura. El ataque oxidante sobre el grupo azo produce en una primera fase benceno sulfonato y naftoquinona: algunos autores encuentran cuatro productos (ácido benceno sufónico, ácido sulfoanílico, 1,4-naftoquinona y ácido ftálico), otros añaden quinona y 4-hidroxibenceno. Asimismo, estudios más completos identifican hasta 22 intermedios de transformación del Naranja II que incluyen el 2-naftol, 2-hidroxi-1,4-naftoquinona, aromáticos pequeños como el ácido ftálico y ftalimida y ácidos alifáticos como el fumárico, succínico, maleico y malónico. Entre los compuestos de bajo peso molecular encontramos a los ácidos oxálico, acético y fórmico (23-24).

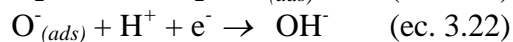
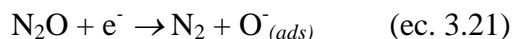
3.2.8. Seguimiento de la fotocatalisis de captación de óxidos de nitrógeno del aire por oxidación a nitratos.

En general los esfuerzos para frenar el calentamiento global se concentran en el CO_2 de las emisiones industriales, sin embargo cerca de un 19% del calentamiento de la atmósfera y el cambio climático obedece a la agricultura y otro 18% a la ganadería (25). La ganadería produce el 18% de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI); siendo las emisiones de CO_2 importantes, las emisiones significativas son las de óxido nitroso N_2O . El Potencial de Calentamiento Global o GWP (*Global-Warming Potential*) del N_2O es a 20 años 289 veces el del CO_2 : el GWP es una medida relativa de la cantidad de calor atrapado en la atmósfera por una molécula de un determinado GEI referida a una molécula patrón que suele ser el CO_2 y a un determinado tiempo: por ejemplo que el GWP del N_2O a 20 años sea 289 indica que si se introduce la misma masa de óxido nitroso y de CO_2 en la atmósfera hoy, el óxido nitroso atraparán 289 veces el calor que atrape el CO_2 en los próximos 20 años (26). Los valores de GWP dependen fundamentalmente de la persistencia del gas en el aire (periodo de semivida que mide la estabilidad del gas en la atmósfera), de la longitud de onda IR absorbida (si absorbe longitudes de onda para las que la atmósfera es transparente su GWP es alto): por eso mientras el metano CH_4 con periodo de semivida de 12 años presenta $\text{GWP}=72$ a 20 años, 25 a 100 años y sólo 7 a 500 años, el SF_6 con periodo de semivida de 3200 años presenta $\text{GWP}=16300$ a 20 años, 22800 a 100 años y 32600 a 500 años y el N_2O con periodo de semivida de 114 años presenta $\text{GWP}=289$ a 20 años, 298 a 100 años y baja a 153 a 500 años.

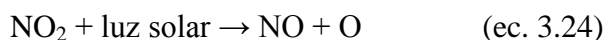
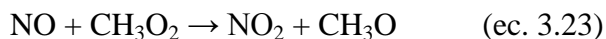
La ganadería emite el 65% del N_2O y el 37% del metano CH_4 que procede del estiércol y del sistema digestivo de los rumiantes por procesos de fermentación en condiciones anaeróbicas. Asimismo gran parte del principal gas que produce el efecto invernadero, el dióxido de carbono, procede de la agricultura, sobre todo de la deforestación y la quema de biomasa. El cultivo de arroz en los humedales y los productos de desecho producen la mayor parte del metano que hay en la atmósfera y la labranza convencional y la utilización de fertilizantes generan un alto porcentaje del óxido nitroso (hasta un 20%). En conjunto, estos procesos agrícolas comprenden el 15% de las emisiones de metano y prácticamente todas las emisiones de dióxido de carbono vinculadas a la utilización de la tierra. Según el IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*), la agricultura y la ganadería se encuentran entre las 3 causas principales del aumento del efecto invernadero observado en los últimos 250 años. El CO_2 es el GEI que más ha contribuido al calentamiento global (60%) hasta ahora, sin embargo el metano responsable del 20% del calentamiento y el óxido nitroso del 6% están aumentando su contribución de forma significativa.

Por lo tanto, el N_2O es el tercer gas de efecto invernadero con contribución creciente al calentamiento global, siendo necesario desarrollar sistemas de control de sus emisiones, procedentes fundamentalmente de la fermentación de los nitratos en condiciones anaerobias. El N_2O es una molécula de estabilidad únicamente cinética respecto de los otros óxidos de nitrógeno por lo que su descomposición suave sobre sólidos fotocatalizadores es viable: el ZnO así como otros óxidos metálicos e iones nobles fijados sobre óxidos se han venido utilizando como fotocatalizadores. Sin embargo, los fotocatalizadores modificados con metales cocatalizadores tales como plata o cobre, se han empleado en la literatura de forma específica para su reducción (27,28). La deposición de plata por precipitación o impregnación o también la fotodeposición de plata en sólo 0,16% en peso en TiO_2 presentan alta fotoactividad en presencia de metanol, descomponiendo en nitrógeno y CO-CO_2 (29,30,31). El mecanismo de reacción analizado sobre fotocatalizadores de Ag-TiO_2 y Cu-TiO_2 en

presencia de vapor de agua y metanol, comporta la adsorción en la superficie del N_2O donde es reducido a N_2 con electrones, produciendo oxígeno atómico adsorbido en el fotocatalizador (ec. 3.21) y que es eliminado por la reacción 3.22 (29):



Por otro lado, la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno del aire en condiciones de temperatura superiores a 1000°C produce óxido nítrico NO que es inestable frente a la mezcla de nitrógeno y oxígeno. Durante el día el NO reacciona con compuestos orgánicos parcialmente oxidados (por ejemplo CH_3O_2) o el radical peroxo ($O_2\cdot$) para formar NO_2 (ec. 3.23) que es fotolizado por la radiación solar revertiendo el óxido nítrico y oxígeno atómico (ec. 3.24) cerrando un ciclo. El oxígeno atómico reacciona con el oxígeno molecular para producir ozono (ec. 3.25):



Este ciclo fotoquímico es bastante rápido y es la causa de la producción del ozono troposférico. En el proceso, la suma de las concentraciones $[NO] + [NO_2]$ permanece aproximadamente constante, por lo que se suele hablar del hipotético compuesto NO_x que mide la concentración de la suma como NO_2 . Los óxidos de nitrógeno catalizan la formación de H_2SO_4 , causante de la lluvia ácida, a partir de las emisiones de SO_2 de las combustiones.

La oxidación fotocatalítica de NO_x mediante anatasa ha sido ampliamente estudiada planteándose el esquema de reacción de la Figura 3.16. (32-33).

Con el fin de seguir la fotocatálisis de captación de óxidos de nitrógeno del aire por oxidación a nitratos se cargaron 2,00 g. (M1) de fotocatalizador seco a ensayar en un embudo cerrado con algodón y se irradió con lámpara UV de mercurio de 60 W manteniendo un flujo de aire de 6 l/min a través del fotocatalizador durante 48 horas (Figura 3.17). El embudo fue secado durante 12 h. en estufa a 110°C y pesado (M2) midiendo la posible variación de masa $M_2 - M_1$. El fotocatalizador irradiado fue lavado haciendo pasar 10 ml de agua a través del embudo y el contenido de nitratos en las aguas de lavado fueron medidos por colorimetría a 205 nm y confirmado mediante Test nitratos 50 nanocolor de Merck.

El RD 1073/2002 establece el valor guía el límite anual de protección de la vegetación para NO_x en $30 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (medidos como NO_2). En el presente estudio se utilizaron como referencia las medidas ambientales con detector de NO_x Gastec promediados cada 12 horas (34-35). En el captador o permeador el contaminante se adsorbe y/o se absorbe sobre un sustrato químico específico, en forma de tubo o disco por lo general, a través del que se hace pasar en condiciones controladas el aire. En el sustrato aparece un gradiente de concentración, máximo en la superficie de entrada del aire y mínimo en la salida del captador. De acuerdo con la ley de empírica de Fick (ec. 3.26):

$$F = D \frac{C}{L} \quad (\text{ec. 3.26})$$

Siendo F el flujo del contaminante X en ($\text{mol/m}^2\cdot\text{s}$), D el coeficiente de difusión del gas que contiene al contaminante (m^2/s), c la concentración X en el gas (mol/m^3) y L la longitud de difusión (m).

La cantidad de gas que difunde a través de una sección a y longitud L por unidad de tiempo t es (ec. 3.27):

$$Q = Fat \quad (\text{ec. 3.27})$$

Al sustituir 3.26 en 3.27 resulta (ec 3.28):

$$Q = D \frac{c}{L} at \quad (\text{ec. 3.28})$$

Definiendo como coeficiente de captación del sustrato S (m^3/s) como:

$$S = D \frac{a}{L} \quad (\text{ec. 3.29})$$

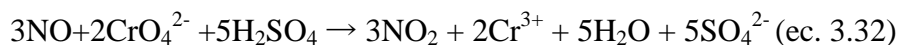
Se tiene sustituyendo 3.29 en 3.28 (ec. 3.30):

$$Q = Sct \quad (\text{ec. 3.30})$$

Que permite obtener la concentración media del contaminante X en el aire muestreado conocido el coeficiente de captación del sustrato S , el flujo de aire difundido Q y el tiempo de muestreo t (ec. 3.31):

$$c = \frac{Q}{St} \quad (\text{ec. 3.31})$$

En el captador Gastec se realizan el número de emboladas con la bomba manual de 100 ml de aire indicados en el manual en función del intervalo de medición (para 0,2-5 ppm por ejemplo 2 emboladas de 100 ml, para 0,04-0,08 son 8 emboladas...). El principio de reacción del captador colorimétrico Gastec es la oxidación de NO a NO₂ por reacción con cromatos en medio sulfúrico (ec. 3.32):



El NO₂ reacciona con o-tolidina originando un complejo naranja que indica la concentración de NO_x en el punto en que el NO₂ alcanza el límite de detección (ec. 3.33):



Figura 3.16. Esquema de reacción de la oxidación fotocatalítica de NO_x mediante anatasa (32).

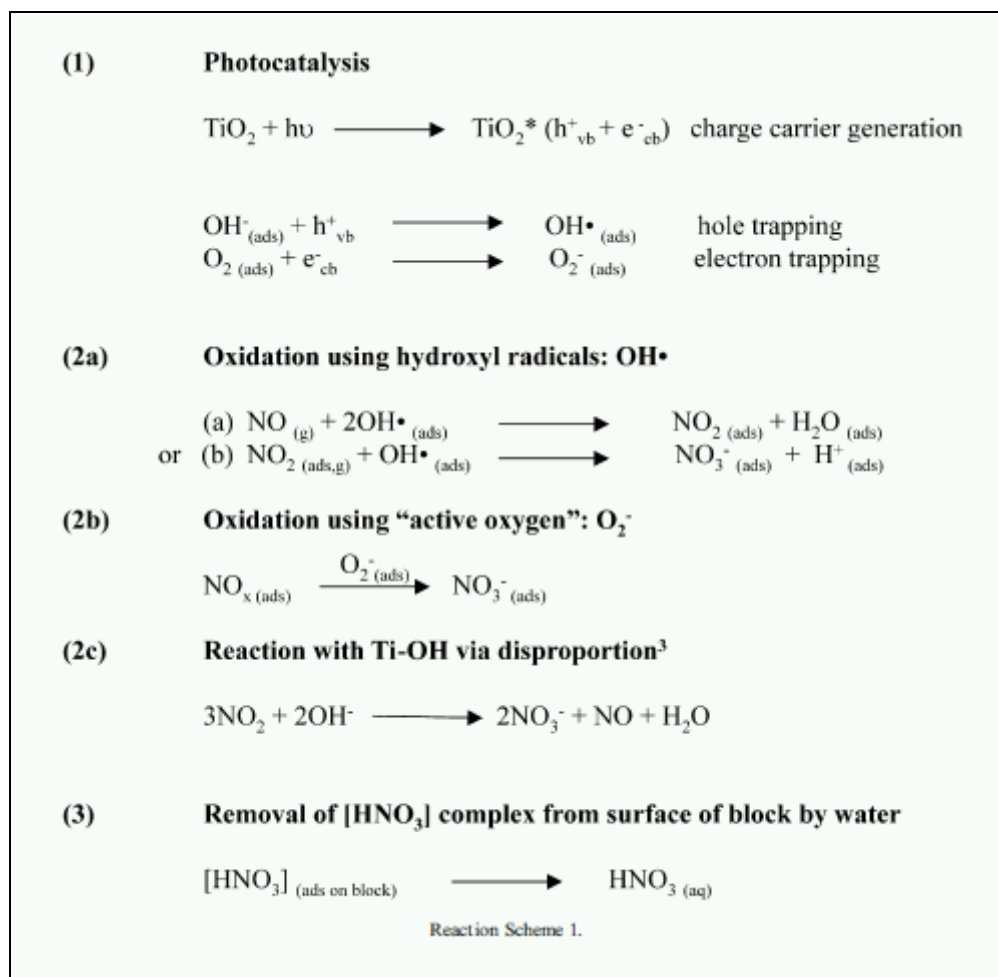


Figura 3.17. Irradiación con lámpara UV de mercurio de 60 W manteniendo un flujo de aire de 6l/min a través del fotocatalizador durante 48 horas.



Referencias

1. R.W Jones., "Fundamental Principles of Sol-Gel Technology", Institute of Metals, London, (1989).
2. G Monrós., J Carda., M. A Tena., P Escribano., J Alarcón., "Unconventional Methods of obtaining Ceramic Pigments from Gels", *Tile and Brick International*, 6, (1990), 39-40.
3. C.J Brinker., G.W. Scherer, "In Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, Inc., New York, (1990).
4. R.K Iler., "The Chemistry of Silica", Wiley, New York, (1979).
5. M. Nogami, "Sol-Gel Optics, Processing and Applications", in L.C. Klein (Ed.), Kluwer Academic, Hingham, MA, (1994).
6. G. Monrós, "Soluciones Sólidas V-ZrSiO₄", Tesis Doctoral, Universidad de Valencia, (1991).
7. D. Martin, "Spectrophotometrie de réflexion difusse. Les problèmes de chimie minérale". *Revue de Chimie Minérale* 4, (1967), 517-555.
8. D.L Bish. y J.E Post., "Modern Powder Diffraction", *Reviews in Mineralogy*, Vol.20, Mineralogical Society of America, (1989).
9. M. Rodríguez, "La difracción de los rayos X", ed. Alhambra, (1982).
10. J.M. Amigó, "Caracterització textural i cristal·loquímica de materials d'interés tecnològic mitjançant la difracció de raigs X", ed. Alfons el Magnànim, (1996).
11. E. Schafler, M. Zehetbauer, "Characterization of nanostructured materials by x-ray line profile analysis", *Reviews on. Advanced Materials. Science* 10, (2005), 28-33.
12. S. Brunauer, P. H Emmett., E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers", *Journal American Chemistry Society*, 60, (1938), 309-320.
13. B.Fultz, J. M Howe, "Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials". Springer. (2007).
14. M. Aballe, J. López, J.M Badía. y P. Adeva, "Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X", ed. Rueda, (1996).
15. G. Love, M.G.C. Cox, V.D. Scott, "Developments in Electron Microscopy and Analysis" (D. L. Misell Ed., Inst. Physics, UK 1977), p. 347.
16. A.H Munsell., "A Color Notation", 12^o ed, Munsell Color Co., Inc., New York, (1948).
17. International Commission on Illumination, *Proceedings of the Eighth Session*, Cambridge, England, (1931).
18. CIE, *Recommendations on Uniform Color Spaces, Color Difference Equations, Psychometrics Color Terms*, Supplement n°2 of CIE, Publ. n°15 (E-1.3.1 1971, Bureau Central de la CIE, Paris, (1978).
19. H. Grassman, "On the Theory of Compound Colors", *Magazine Journal Science*, 7(4), (1854), 254-256.
20. AATCC Test Method, *Textile Chemist and Colorist*, 173, (1989).
21. J. M., Fernández Navarro "El vidrio: constitución, fabricación, propiedades", CSIC, 3^a. ed, Madrid (2003).
22. K. Tennakone, G.R.R.A. Kumara, I.R.M. Kottegoda, K.G.U. Wijayantha and V.P.S. Perera, "A solid-state photovoltaic cell sensitized with a ruthenium bipyridyl complex", *Journal of Physics. D: Applied Physics*. 31, 1492 (1998).
23. (a) I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations". A review, *Applied Catalysis B: Environmental* 49(2004)1-14.
24. (a) C. Hachem, F. Bocquillon, O. Zahraa, M. Bouchy, "Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process", *Dyes and Pigments* 49(2001)117-125,

- (b) “Environmental photochemistry. Quantitative adsorption and FTIR studies during the TiO₂-Photocatalyzed degradation of Orange II”, *Langmuir* 16(2000)1102-1108
25. IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007 (AR4).
26. M. Elrod, “Greenhouse Warming Potential Model”, *Journal of Chemical Ed.*, 76 (1999)1702–1705.
27. M. Anpo, “Utilization of TiO₂ photocatalysts in green chemistry”, *Pure Applied Chemistry*, 72,7, (2000) 1265–1270.
28. A. Kudo and T. Sakata, “Photocatalytic Decomposition of N₂O at Room Temperature” *Chemical Letters*. (1992) 2381-2384
29. A. Kudo, H. Nagayoshi, “Photocatalytic reduction of N₂O on metal-supported TiO₂ powder at room temperature in the presence of H₂O and CH₃OH vapour”, *Catalysis Letters* 52 (1998) 109–111.
30. T. Sano, N. Negishi, D. Mas, K. Takeuchi, “Photocatalytic Decomposition of N₂O on Highly Dispersed Ag⁺ Ions on TiO₂ Prepared by Photodeposition”, 194(2000)71-79.
31. S. Kohtani, K. Yoshida, T. Maekawa, A. Iwase, A. Kudo, H. Miyabe, and R. Nakagaki, “Loading effects of silver oxides upon generation of reactive oxygen species in semiconductor photocatalysis”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10, [20], (2008) 2986-2992.
32. J.S. Dalton, P.A. Janes, N.G. Jones, J.A. Nicholson, K.R. Hallam, G.C. Allen, “Photocatalytic oxidation of NO_x gases using TiO₂: a surface spectroscopic approach”, *Environmental Pollution* 120 (2002) 415–422.
33. T. Maggos, J.G. Bartzis, M. Liakou, C. Gobin, “Photocatalytic degradation of NO_x gases using TiO₂-containing paint: a real case study”, *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 668-673.
34. M. Glasius, M.F. Carlsen, T.S. Hansen, C. Lohse, “Measurements of nitrogen dioxide in funen using diffusing tubes”, *Atmospheric Environment*, 33(1999)1177-1185.
35. www.gastec.co.jp(entrada 7 de enero de 2011).

CAPÍTULO 4
COMPOSITES
SÍLICE-TITANIA-METAL

4.1. INTRODUCCIÓN.

Como se ha discutido anteriormente, el TiO_2 en su forma anatasa es el material de referencia como material fotocatalizador en la actualidad dada su alta actividad, relativa estabilidad, bajo coste y baja toxicidad. Sin embargo, hay problemas a resolver como la baja velocidad de fotocatálisis, generación de intermedios de degradación tóxicos, desactivación del material y necesidad de irradiación UV al no acoplarse su band gap (3,2 eV) con la luz solar.

Los óxidos mixtos de titanio-silicio son de gran interés por su estabilidad térmica y química, por sus aplicaciones catalíticas y en óptica. Existen numerosos métodos de preparación de estos sólidos mixtos, desde la hidrólisis de llama, la deposición química de vapor, la impregnación, la coprecipitación a la metodología sol-gel basada en alcóxidos. El método sol-gel es el más empleado dada su capacidad de controlar las propiedades texturales y de superficie de los óxidos compuestos (1,2). En la síntesis de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ se emplea comúnmente como precursores el tetraetóxisilano (TEOS) como fuente de silicio, el isopropóxido de titanio (TIOT) como fuente de titanio y el etanol como solvente. Una de las principales dificultades de la síntesis de este óxido mixto es la diferencia de reactividad entre el TEOS y el alcóxido de titanio hacia las reacciones de hidrólisis y condensación propias de la formación vía sol-gel. Para este sistema, la obtención de un gel homogéneo multicomponente es difícil debido a que las velocidades de reacción de los precursores son diferentes; la velocidad del TIOT es mayor que la del TEOS, lo que favorece la formación de enlaces Ti-O-Ti, frente a los enlaces Ti-O-Si, dando como resultado un sol microheterogéneo. La adición de un acomplejante que reaccione con los precursores de nivel molecular para producir nuevos precursores moleculares, es un método muy utilizado a fin de favorecer la homogeneidad del sol. Los resultados indican que estos aditivos químicos permiten un mejor control del proceso debido a que los alcóxidos, menos electronegativos, se hidrolizan de manera preferencial mientras que los grupos acomplejantes, fuertemente ligados, son más difíciles de remover.

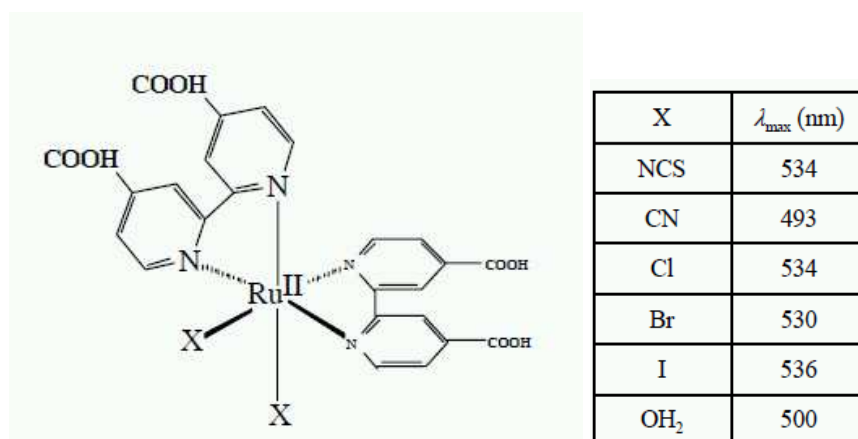
En el sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ se utilizan acomplejantes como ácido acético o β -cetonas como la acetilacetona. El uso de la acetilacetona (acac) en el sistema permite la formación de un gel homogéneo estable durante varios días, según estudios publicados (2). La acetilacetona presenta ligandos fuertemente quelantes y permite la formación de β -dicetonas metálicas, compuestos que contienen un grupo hidroxil que favorece la reacción con el alcóxido de titanio. Estos ligandos se deben de comportar como reactivos de terminación, ocasionando la reducción de la funcionalidad del nuevo precursor de titanio y evitando la formación de un precipitado. Los óxidos obtenidos presentan propiedades fisicoquímicas diferentes dependiendo de la composición, la dispersión de la fase de titania...

La estructura de los geles de silicio está basada en tetraedros de silicio. Al introducir el titanio, se produce a bajas adiciones su disolución homogénea en la red silícea, con titanio en entorno tetraédrico, pero al aumentar la concentración de titanio se favorece la formación de entornos octaédricos y una progresiva segregación de fases, generando en casos controlados la generación de microdominios de titania (con diferentes fases), dependientes del método de síntesis y/ o tratamiento térmico. La relación Si/Ti mínima para evitar segregación de titania es de Si/Ti = 1,9 (3).

La introducción de metales dopantes en el gel binario híbrido de Ti/Si ha sido estudiada con el fin de mejorar la capacidad fotocatalítica y obtener vidrios de alto índice de refracción para aplicaciones ópticas. S. Satoh et al (4) estudian geles $\text{SiO}_2\text{MO}_{n/m}$ ($M = \text{Ga}, \text{Gd}, \text{Nb}, \text{Sb}, \text{Sn}, \text{Ta}, \text{Ti}$ and Zr) por métodos sol-gel, los resultados indican que los sistemas binarios $\text{SiO}_2\text{Sb}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{Ta}_2\text{O}_5$, SiO_2TiO_2 y SiO_2ZrO_2 son vidrios de interés potencial en aplicaciones ópticas cumpliendo el índice de refracción medido por la ley de Appen. M. Baba et al (5) estudian vidrios de sílice dopados con metales de transición tales como Ti, V, Cr, Mn, observando directamente nanopartículas de sílice dopadas con los complejos metálicos generados por procesos de oxidoreducción en el sistema sol-gel. N. Satynarayana et al. estudian los vidrios de sílice dopados con plata (6).

Asimismo, compuestos de coordinación con azo-macrociclos como los tetrazo-macrociclos simples, porfirinas, ftalocianinas y hexaazociclofanos bifenantrolínicos se han estudiado clásicamente como fotosensibilizadores y activadores electroinductores (catalizadores Fischer-Tropsch) de CO_2 para la obtención de combustibles a partir del mismo, siendo una de las perspectivas más prometedoras del campo de la química con macrociclos (7). También se han desarrollado sistemas semiconductores de partículas de titanio sensibilizadas con orgánicos para aplicaciones en células híbridas, como la célula de titanio nanoestructurado sensibilizado con colorante, descubierta por el científico suizo Michael Grätzel y sus colaboradores en 1991 o DSC (*dye solar cell*) o “célula de Grätzel” (7,8). Estas células toman como base una matriz porosa de un óxido metálico resistente y barato, como TiO_2 o ZnO . Empleando partículas de óxido de unos 10 nanómetros de tamaño, se consigue un área interna gigantesca para realizar la conversión fotovoltaica. Dicha función corresponde a una molécula orgánica, un colorante que es el absorbedor de luz. Se encuentra anclado en la superficie interna de la matriz y cuando se ilumina inyecta electrones al semiconductor. El circuito interno se completa con un líquido conductor que regenera el colorante oxidado. K. Tennakone et al. (9,10) utilizan como colorante una carboxilbipiridina de rutenio que modifica la fotoexcitación de la partícula en función del grupo X (Figura 4.1).

Figura 4.1. Complejo de carboxilbipiridina con rutenio utilizado como sensibilizador de titanio con variación del máximo de absorción del colorante en función del grupo X.



4.2. COMPOSITES SÍLICE-TITANIA.

Se prepararon composites sílice-titania con las composiciones molares siguientes:

a) Composite $x\text{Si}/(1-x)\text{Ti}$ $x=0,1, 0,3$ y $0,5$ sin adición de catalizador:

0,5 Ti:0,5acac:0,5Si:85EtOH:H₂O

0,7 Ti:0,7acac:0,3Si:85EtOH:H₂O

0,9 Ti:0,9acac:0,1Si:85EtOH:H₂O

b) Composite Si/Ti con catálisis básica (amoniacal):

0,5 Ti:0,5acac:0,5Si:85EtOH:H₂O:0,05OH⁻.

Los precursores utilizados fueron TEOS (Si), isopropóxido de titanio (Ti), amoniaco (OH⁻) todos suministrados por ALDRICH y calidad para análisis.

En la Figura 4.2 se presenta el procesado sol-gel desarrollado en la preparación de las muestras y en la Figura 4.3 una fotografía de los geles secos. En la Figura 4.4. se presenta el difractograma de rayos x del gel sin catalizador $x=0,5$. Se observa un potente halo amorfo centrado en $25^\circ 2\theta$ que se puede asociar a anatasa nanocristalina y que de acuerdo con el método de Scherrer descrito en el capítulo anterior tendría un tamaño de cristalito del orden de 12 nm. En la Figura 4.3 se observa el aspecto vítreo de los geles obtenidos con color amarillo intenso. Los valores de B.E.T. medidos en todas las muestras son similares y están en el intervalo de 3-5 m²/g.

Figura 4.2. Procesado sol-gel desarrollado en la preparación de las muestras.

Añadir el acac en etanol (reflujo 80°C) hasta disolución



Añadir el alcóxido (Si seguido de Ti)



Adición del agua



Mantener en agitación/reflujo 3 horas



Secar en IR (18h)



Secar en estufa 110°C/12h

Figura 4.3. Fotografía de los geles secos $x\text{Si}/(1-x)\text{Ti}$ en lupa binocular (x50).

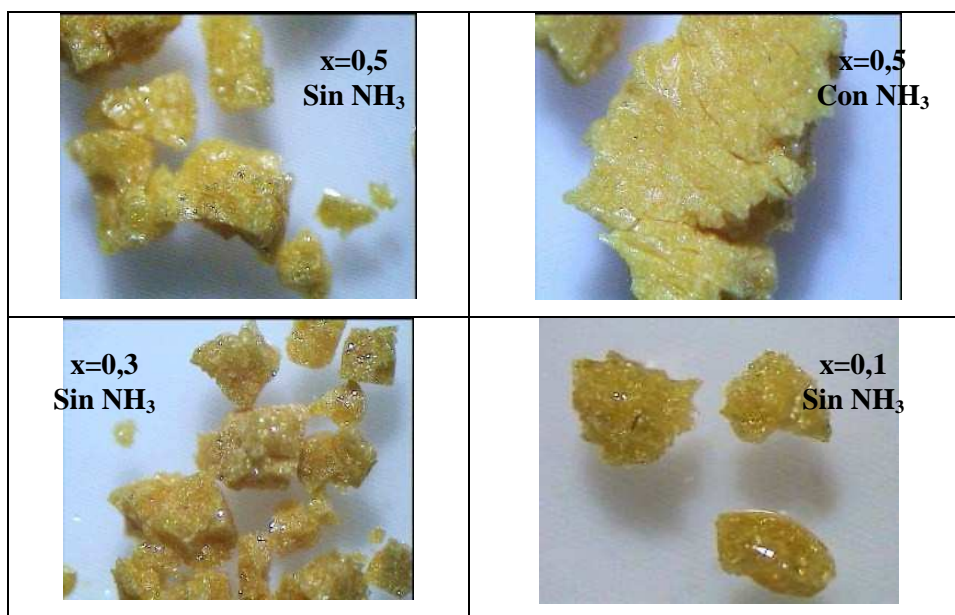


Figura 4.4. Difractograma de rayos x de la muestra sin catalizador $x=0,5$.

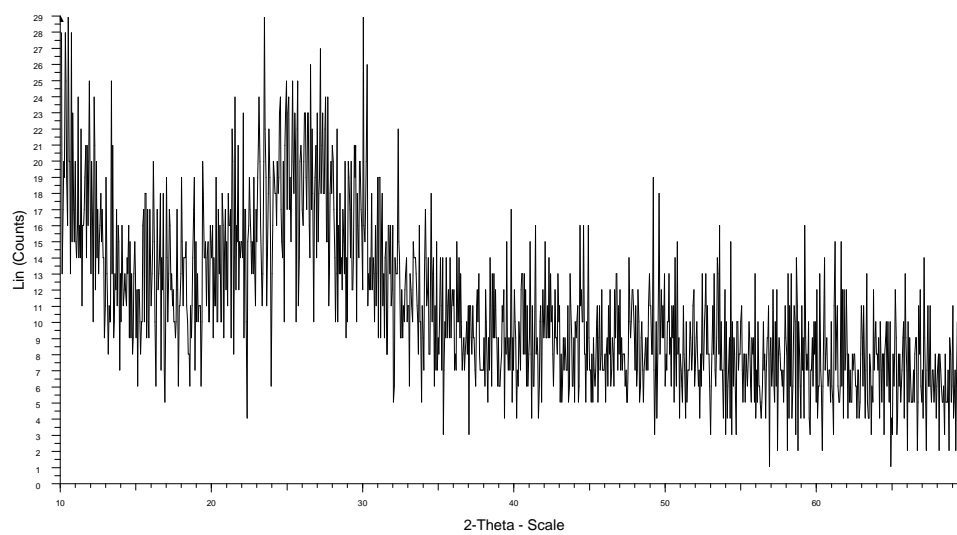
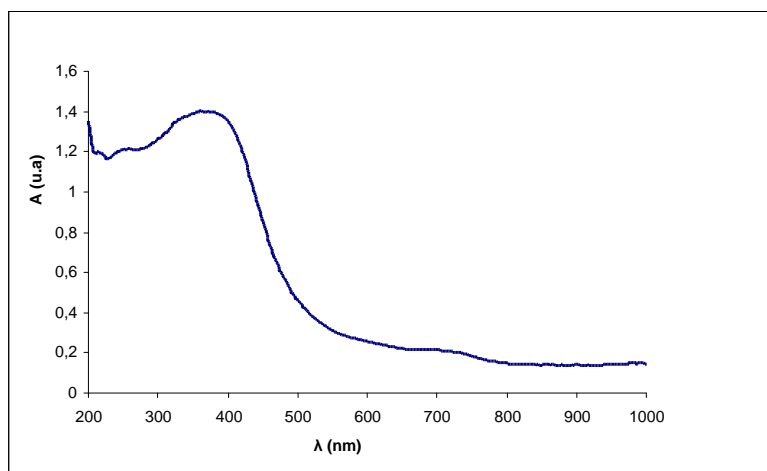


Figura 4.5. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis-NIR de la muestra sin catalizador $x=0,5$.

Los resultados de la Figura 4.5 indican la presencia de dos bandas de transferencia de carga en el composite Si-Ti centradas en 270 y 380 nm respectivamente y que confieren al material un carácter semiconductor con band gap de 2,5 eV.

4.2.1. Capacidad fotocatalítica de los composites sobre la decoloración de Naranja II.

La capacidad fotocatalítica de los composites sobre la decoloración de Naranja II se estudió siguiendo la metodología descrita en el capítulo 3. En la Figura 4.6 se presentan las curvas de degradación de Naranja II y en la Tabla 4.I los resultados de la cinética de degradación de acuerdo con el modelo Langmuir-Hinshelwood.

El tiempo de vida media para la fotodegradación de Naranja II en presencia de anatasa está en torno a 46 minutos, resultado que se toma como referencia en todo el trabajo. Asimismo, se presenta la curva de fotólisis o de prueba en blanco de irradiación sin catalizador: la curva, aunque con coeficiente de regresión bajo, que indica la falta de aplicabilidad del modelo a la fotólisis directa, presenta un periodo formal de semivida en torno a 151 min.

Figura 4.6. Curvas de degradación de Naranja II con los geles secos 0,5Si/0,5Ti.

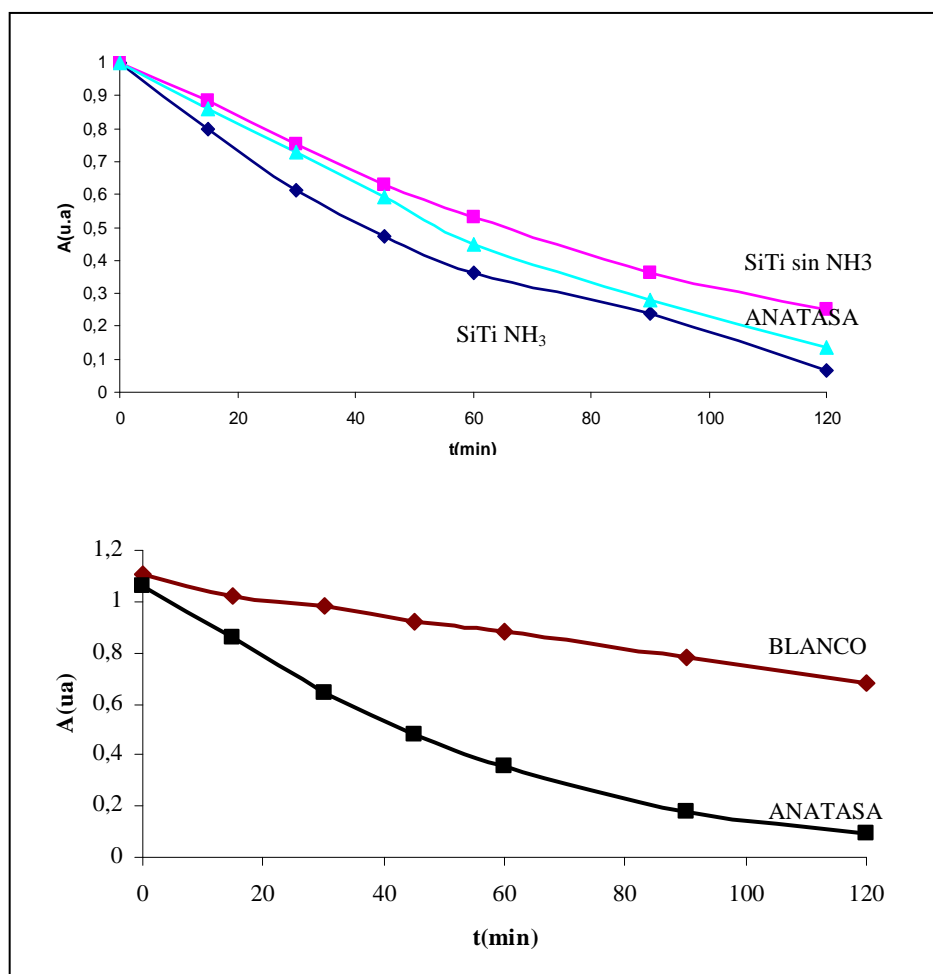


Tabla 4.I. Resultados de la cinética de degradación de acuerdo con el modelo Langmuir-Hinshelwood.

MUESTRA xSi/(1-x)Ti x	$t_{1/2}$ (min)	R^2
x=0,5 con NH ₃	38,4	0,9382
x=0,5 sin NH ₃	48,7	0,9483
x=0,3 sin NH ₃	111,3	0,976
x=0,1 sin NH ₃	11,0	0,8764
Anatasa	46,0	0,9658
Blanco	151,0	0,893

La capacidad fotocatalítica de los composites Si/Ti frente a la decoloración de Naranja II es muy buena para $x=0,1$ con periodo de semivida de 11 min. y es similar a la de la anatasa utilizada de referencia para $x=0,5$. Sin embargo, la composición intermedia $x=0,3$ presenta una importante pérdida de capacidad fotocatalítica con un periodo de semivida de 111,3 min. Desde la perspectiva del efecto de la presencia de catalizador en el composite $x=0,5$, un composite presenta un periodo de semivida ligeramente inferior y el otro ligeramente superior al de la anatasa, de manera que no podemos afirmar un efecto significativo del catalizador sobre la capacidad fotocatalítica del material. No hay evidencia microestructural para esta diferencia de comportamiento a partir de los datos experimentales recabados, siendo en último término la homogeneidad en la distribución de titanio y/o silicio en el composite el factor determinante para el comportamiento: en $x=0,1$ el composite Si-Ti está domiado por Si tetraédrico y la cantidad de titanio octaédrico segregada del composite Si-Ti es baja y la fotoactividad relativamente alta, en $x=0,3$ la segregación de titanio respecto de silicio es alta y la fotoactividad disminuye, por último, en $x=0,5$ el composite de Si-Ti la estructura estaría dominada por Ti octaédrico con Si dispersado resultando un composite homogéneo con relativa alta capacidad fotocatalítica (3).

4.2.2. Capacidad fotocatalítica de los composites sobre la fotooxidación de óxidos de nitrógeno.

La capacidad fotocatalítica de los composites sobre la fotooxidación de óxidos de nitrógeno se estudió siguiendo la metodología descrita en el capítulo 3. En la Tabla 4.II se pesentan los resultados del ensayo de fotooxidación.

Tabla 4.II. Capacidad fotocatalítica de los composites sobre la fotooxidación de óxidos de nitrógeno.

MUESTRA $x\text{Si}/(1-x)\text{Ti}$ x	$\Delta M(\text{g})$	$[\text{NO}_3^-]$ (ppm)	E(%)
$x=0,5$ con NH_3	-0,07	6,6	9
$x=0,5$ sin NH_3	-0,02	4,9	7
$x=0,3$ sin NH_3	-0,17	9,8	14
$x=0,1$ sin NH_3	-0,11	7,5	11

Los resultados de la Tabla 4.II ponen de manifiesto que el composite con la concentración intermedia en sílice $x=0,3$, presenta las tasas de nitratos más altas, estimándose una eficiencia discreta en la oxidación de los óxidos NO_x del orden del 14%. La concentración medida de nitratos es inferior en el composite $x=0,1$ y todavía menores en $x=0,5$. La utilización de la catálisis alcalina en la preparación del composite incrementa ligeramente las tasas de fotooxidación.

En definitiva, los composites estudiados $(1-x)\text{Ti}:(1-x)\text{acac}:x\text{Si}:85\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$ $x=0,5$, $0,3$ y $0,1$ presentan una capacidad fotocatalítica de evolución diferente en vía húmeda sobre la decoloración del colorante azoico Naranja II y en vía seca sobre la fotooxidación de NO_x : en el primer caso, la capacidad fotocatalítica decae en el sentido $x=0,1 > x=0,5 >> x=0,3$ y no hay una evidencia significativa del efecto del catalizador alcalino sobre el composite $x=0,5$. Por el contrario en la fotocatalisis de oxidación de NO_x a NO_3^- la capacidad decae en el sentido $x=0,3 > x=0,1 > x=0,5$. No hay una evidencia microestructural que se haya observado para este comportamiento en el composite, el composite más heterogéneo debería ser $x=0,3$ como se ha indicado anteriormente lo que explicaría su menor actividad en disolución frente a Naranja II, sin embargo, esta microheterogeneidad favorece su reactividad en medio gaseoso frente a NO_x , lo que pone en evidencia la especificidad de los fotocatalizadores respecto del tipo de sustrato y medio de reacción. Así, la entrada de silicio en el sistema disminuye el band gap desde $3,0\text{ eV}$, de la anatasa de referencia con absorción umbral en el UV, a $2,5\text{ eV}$ lo que permitiría la generación de pares electrón-hueco con luz verde en el composite.

4.3. FOTOSENSIBILIZACIÓN DE COMPOSITES DE SÍLICE CON METALES.

Badr et al. (11) han estudiado la fotodegradación de colorantes orgánicos mediante nanopartículas de sílice dopadas con metales. Concluyen que el dopado con iones Au^{3+} es más eficiente que con Ag^+ dado que cada ion Au^{3+} consume tres electrones de la banda de conducción produciendo tres radicales $\text{OH}\cdot$ con capacidad para degradar los colorantes (11).

En este estudio se eligieron como metales sensibilizadores elementos de la primera serie de transición tales como Mn y Fe. Con el fin de fijar las condiciones de trabajo se eligieron en principio acetatos como sales metálicas precursoras, con la finalidad de evitar la interferencia de aniones inorgánicos en la síntesis con alcóxidos. Dado que el acetato de manganeso es insoluble, se realizaron estudios previos para seleccionar la sal metálica de manganeso, así como la cantidad de agua en el proceso de hidrólisis-condensación de los alcóxidos planteado anteriormente en la obtención de geles monofásicos. Fijadas las condiciones, se realizaron los estudios con diferentes metodologías de secado. Asimismo, los geles secos fueron sometidos sucesivamente a un tratamiento de carbonización ($300^\circ\text{C}/1\text{h}$) y a uno de estabilización ($500^\circ\text{C}/1\text{h}$) y fueron caracterizados por diferentes técnicas tales como: difracción de rayos X, análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG), espectroscopia UV-Vis-NIR, medida de la superficie específica BET, microscopia electrónica de barrido con análisis de dispersión de energía asociado (SEM-EDX), así como el ensayo de fotodegradación de Naranja II.

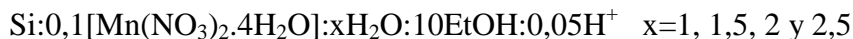
4.3.1. Estudios previos: selección de sal metálica, catalizador general y concentración de agua.

Con el fin de estudiar el efecto de la fotosensibilización simple de los geles de sílice, se prepararon composiciones con diferentes sales precursoras de manganeso, catalizador y concentración de agua. En la Figura 4.7 se presenta el diagrama de flujo de la secuencia experimental seguida para la obtención de los geles monofásicos, utilizando como precursores: TEOS (tetraetilortosilicato), la sal de manganeso correspondiente, etanol

absoluto y ácido nítrico concentrado como fuente de protones o amoníaco como fuente de OH^- .

4.3.1.1. Efecto de la concentración de agua.

Se prepararon a partir de los precursores anteriores y siguiendo la metodología de la Figura 4.7 las composiciones con concentración creciente de agua:



En la Figura 4.8 se presenta la fotografía con lupa binocular (x40) de los xerogeles obtenidos de acuerdo con la metodología descrita en la Figura 4.7. Los geles son transparentes y de aspecto monolítico. En la Figura 4.9 se presentan los espectros UV-Vis-NIR de reflectancia difusa de los xerogeles. El aspecto general es similar para todos los geles, con una banda de transferencia de carga Si-O centrada en 260 nm y la absorbancia de una ancha banda de absorción entre 400-450 nm en el visible, que aumenta en intensidad con el aumento de la concentración de agua.

En la Tabla 4.III se presenta el band gap y los parámetros Langmuir-Hinshelwood de la fotodegradación con Naranja II de los xerogeles. El band gap disminuye ligeramente con x asociándose con un aumento de la capacidad de fotodegradación, que es similar en el caso de $x=2$ y $x=2,5$ con valores de periodo de semivida en torno a 57 min., del mismo orden de la anatasa de referencia.

Figura 4.7. Procesado sol-gel desarrollado en la preparación de las muestras.

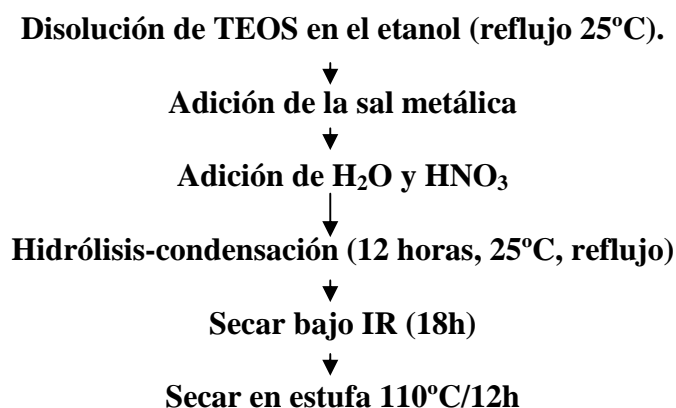


Figura 4.8. Fotografía con lupa binocular (x40) de los xerogeles obtenidos.

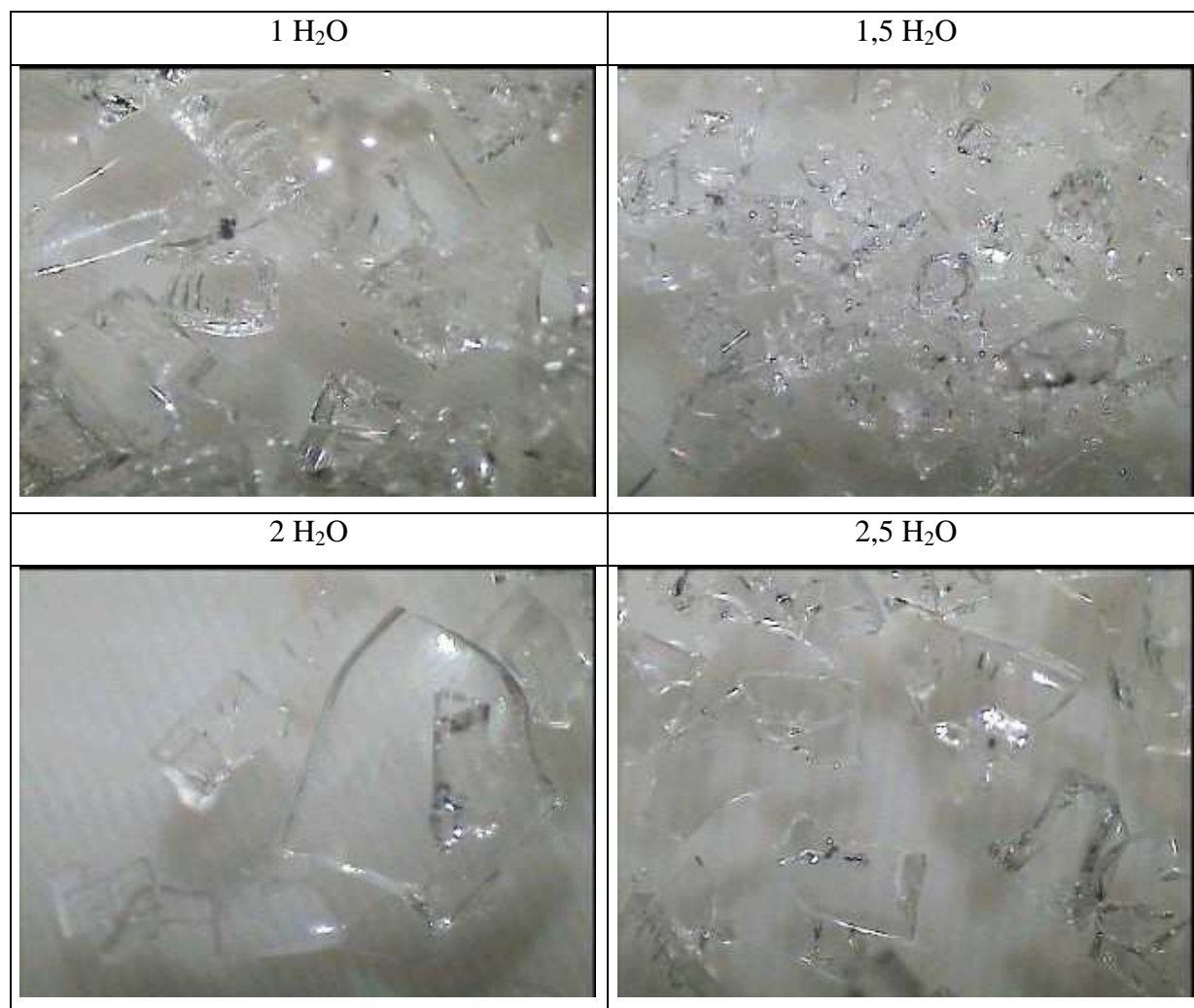
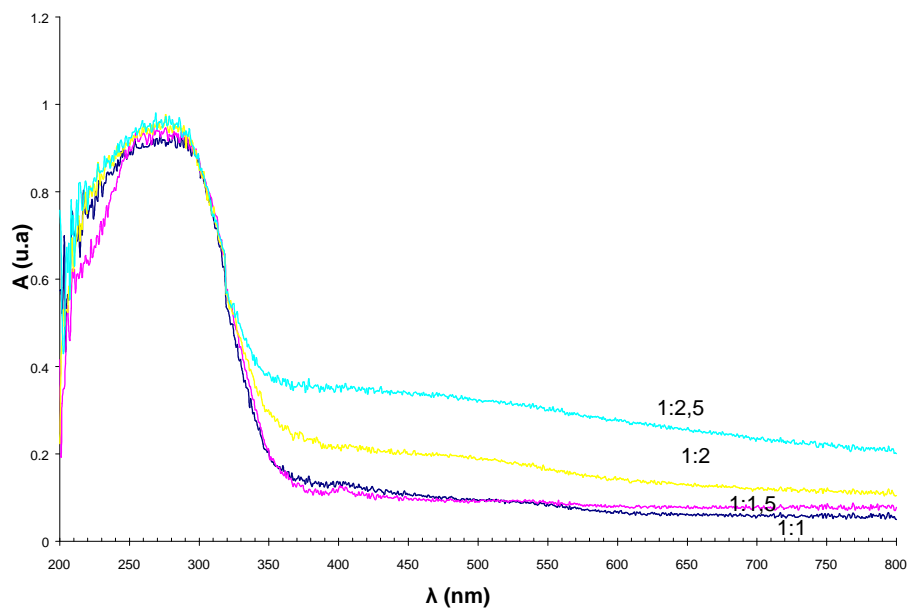
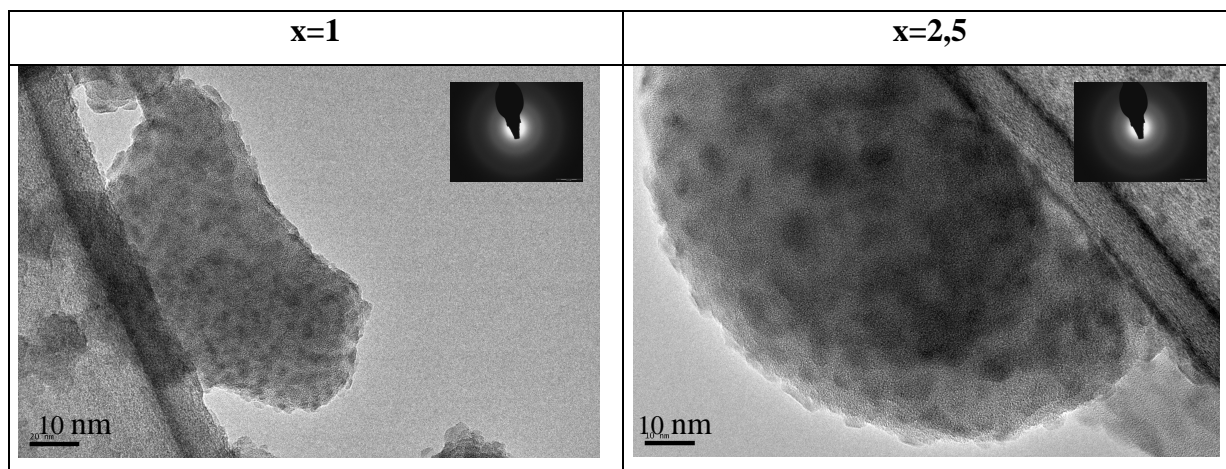


Figura 4.9. Espectros UV-Vis-NIR de reflectancia difusa de los xerogeles.**Tabla 4.III.** Band gap y parámetros Langmuir-Hinshelwood de los xerogeles.

Muestra	E_g (eV) UV	Cinética Langmuir-Hinshelwood	
		$t_{1/2}$ (min)	R^2
x=1	3,7	95,8	0,9833
x=1,5	3,6	79,3	0,9799
x=2	3,5	58,0	0,9943
x=2,5	3,5	56,1	0,9961
SiO ₂ sin dopar	3,9	-	-
Anatasa	3,0	42,0	0,9910

Figura 4.10. Micrografías TEM de los xerogeles indicados.



En la Figura 4.10 se presentan micrografías TEM de los xerogeles $x=1$ y $x=2,5$. Se observa que los materiales están integrados por agregados de nanopartículas de dimensiones en torno a 5 nm, en el caso de la baja adición de agua ($x=1$) y de 10 nm en el caso de las adiciones altas de agua ($x=2$). Los análisis de difracción de electrones de área seleccionada (*selected area diffraction patterns SADP*) indican la característica amorfa del material.

Dado que la capacidad fotocatalítica se estabiliza en $x=2,5$ se utiliza esta adición como concentración de agua base de operación en estudios posteriores.

4.3.1.2. Efecto de la sal metálica y catalizador.

Dado que el acetato de manganeso (II) es insoluble, se prepararon las muestras:

- (a) Nitrato-catalizador ácido: $\text{Si}:0,1[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]:2,5\text{H}_2\text{O}:10\text{EtOH}:0,05\text{H}^+$
- (b) Cloruro-catalizador ácido: $\text{Si}:0,1\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}:10\text{EtOH}:0,05\text{H}^+$
- (c) Nitrato-catalizador básico: $\text{Si}:0,1[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]:2,5\text{H}_2\text{O}:10\text{EtOH}:0,05\text{OH}^-$.

En la Figura 4.11 se presenta la fotografía con lupa binocular ($\times 40$) de los xerogeles obtenidos de acuerdo con la metodología descrita en la Figura 4.7. Mientras que los geles catalizados con ácido muestran un aspecto transparente (más opacos con cloruro) y monolítico, los geles catalizados con bases son de aspecto oscuro y pulverulento.

Figura 4.11. Fotografía con lupa binocular (x40) de los xerogeles obtenidos.**Tabla 4.IV.** Band gap y parámetros Langmuir-Hinshelwood de los xerogeles.

Muestra	E _g (eV) UV	Cinética	
		Langmuir-Hinshelwood	
		t _{1/2} (min)	R ²
Nitrato-catalizador ácido	3,5	56,1	0,9961
Cloruro-catalizador ácido	-	1150,0	0,9799
Nitrato-catalizador básico	-	46,3	0,9943
SiO ₂ sin dopar	3,9	-	-
Anatasa	3,0	42,0	0,9910

En la Tabla 4.IV se presenta el band gap y los parámetros Langmuir-Hinshelwood de la fotodegradación con Naranja II de los xerogeles. La utilización de cloruro induce la pérdida de la capacidad fotocatalítica, mientras que con nitrato el catalizador ácido presenta valores ligeramente inferiores al catalizador básico. Sin embargo, el carácter pulverulento del material obtenido con catalizador básico dificulta su recuperación en el ciclado, por lo que se decide utilizar el catalizador ácido en estudios posteriores.

4.3.2. Muestras secas.

A partir de los estudios anteriores se prepararon las composiciones molares: $\text{Si}:0.1\text{M}:2.5\text{H}_2\text{O}:10\text{EtOH}:0.05\text{H}^+$ con $\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$ a partir de acetato de hierro (II) y de nitrato de manganeso (II) tetrahidrato respectivamente. Los geles se obtuvieron mediante dos sistemas de secado:

(a) secado lento: la disolución se colocó en un vaso cerrado con un film de poliestireno que fue agujereado con una aguja y secado a temperatura ambiente.

(b) secado rápido: la disolución se depositó en una cápsula Petri y se secó bajo lámpara de infrarrojos.

Los geles secos fueron sometidos sucesivamente a un tratamiento de carbonización ($300^\circ\text{C}/1\text{h}$) y de estabilización ($500^\circ\text{C}/1\text{h}$) y fueron caracterizados por difracción de rayos x, análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG), espectroscopia UV-Vis-NIR, medida de la superficie específica BET, microscopia electrónica de barrido con análisis de dispersión de energía asociado (SEM-EDX), así como mediante el ensayo de fotodegradación de Naranja II.

En el caso del hierro se obtuvo un polvo homogéneo después del secado integrado por partículas de aspecto vítreo de color rojo (Fig. 4.12). En el caso del manganeso se obtuvo un gel homogéneo que al secar produjo un sólido monolítico incoloro con partículas que resultaron, después de la molturación, incoloras y de aspecto vítreo (Fig. 4.12). La difracción de rayos X de los materiales secos indica un carácter amorfo de los mismos, con presencia de un halo amorfo de sílice centrado a $25^\circ 2\theta$ (Fig. 4.13).

Las curvas ATD-TG de la Figura 4.14 indican una banda endotérmica centrada a 80°C , debida a la evaporación de agua, junto a una banda múltiple entre 120 y 320°C que se puede asociar con la combustión de los grupos etilo integrados en la red sólida procedentes del TEOS: la de 120°C a los grupos terminales OEt y las detectadas a 220 o 320°C a los grupos puente siloxano Si-OEt-Si. Finalmente, alrededor de 950°C , aparece una banda débil y endotérmica, más intensa en el secado lento, que puede ser asociada a la eliminación de grupos puente silanol Si-OH-Si, más abundantes en las estructuras del gel obtenido por secado lento, que permite altos grados de polimerización (12).

Los espectros UV-Vis-NIR de las muestras secas se presentan en la Figura 4.15. Las muestras de manganeso presentan un aspecto semiconductor típico, con una banda de transferencia de carga centrada a 260 nm , como en el caso de la muestra de sílice sin dopar, y una banda muy débil y ancha en torno a 450 nm asociada al manganeso. El band gap asociado a estos materiales a partir del espectro de absorción es de $3,6$ y $3,8\text{ eV}$. para secado lento y rápido respectivamente. La banda adicional asociada al manganeso indica absorciones umbrales a $2,5\text{ eV}$. Para la muestra sin dopar el band gap es de $3,9\text{ eV}$

Figura 4.12. Microfotografías con lupa binocular de los xerogeles (x40).



Si-Fe secado rápido	Si-Mn secado rápido
	
Si-Fe secado lento	Si-Mn secado lento
	

Figura 4.13. Difracción de rayos x de las muestras indicadas.

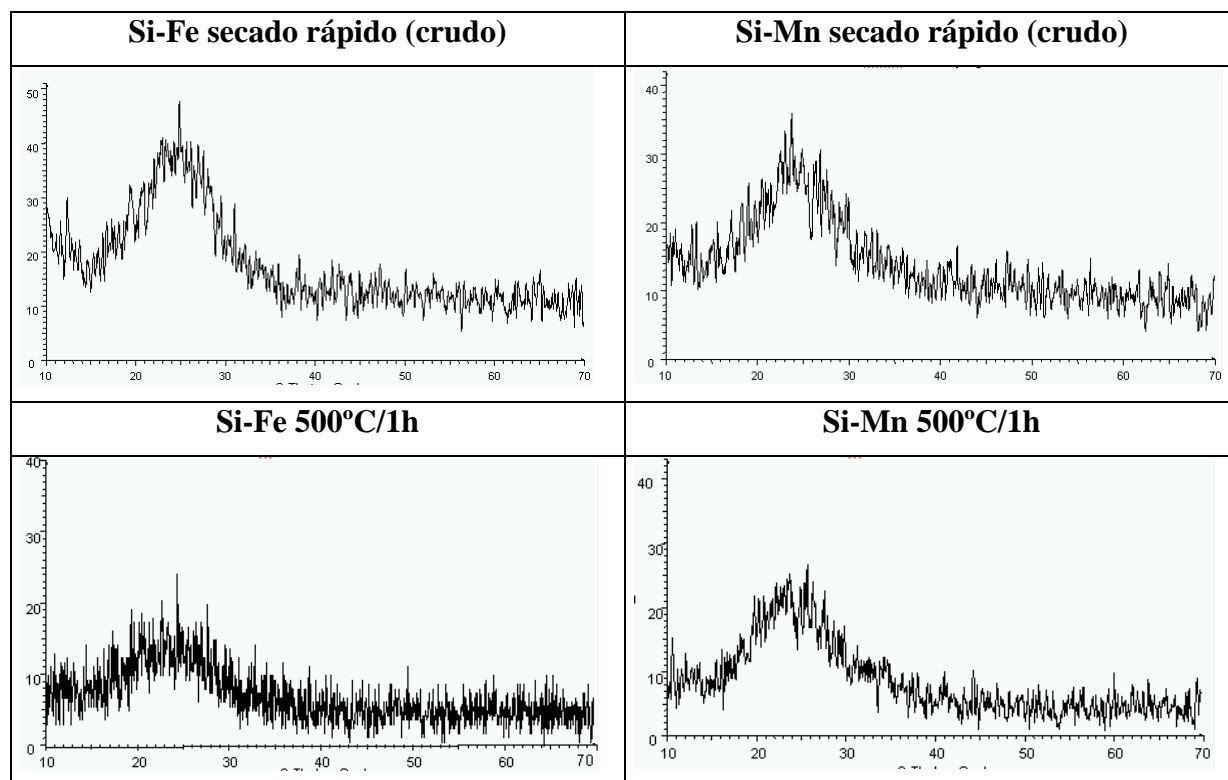


Tabla 4.V. Band gap, parámetros Langmuir-Hinshelwood y superficie específica BET de los xerogeles.

Muestra	E _g (eV) UV	E _g (eV) Vis	Cinética		BET (m ² /g)
			Langmuir-Hinshelwood		
			t _{1/2} (min)	R ²	
Si-Fe secado rápido	3,5	2,1	53,9	0,9967	3,91(3)
Si-Fe secado lento	3,5	2,0	75,8	0,9839	0,75(3)
Si-Mn secado rápido	3,8	-	42,1	0,9914	7,9(2)
Si-Mn secado lento	3,6	-	33,3	0,9937	3,8(3)
SiO ₂ sin dopar	3,9	-	-	-	-
Anatasa	3,0	-	42,0	0,9910	9,17(3)

Figura 4.14. ATD-TG de las muestras indicadas.

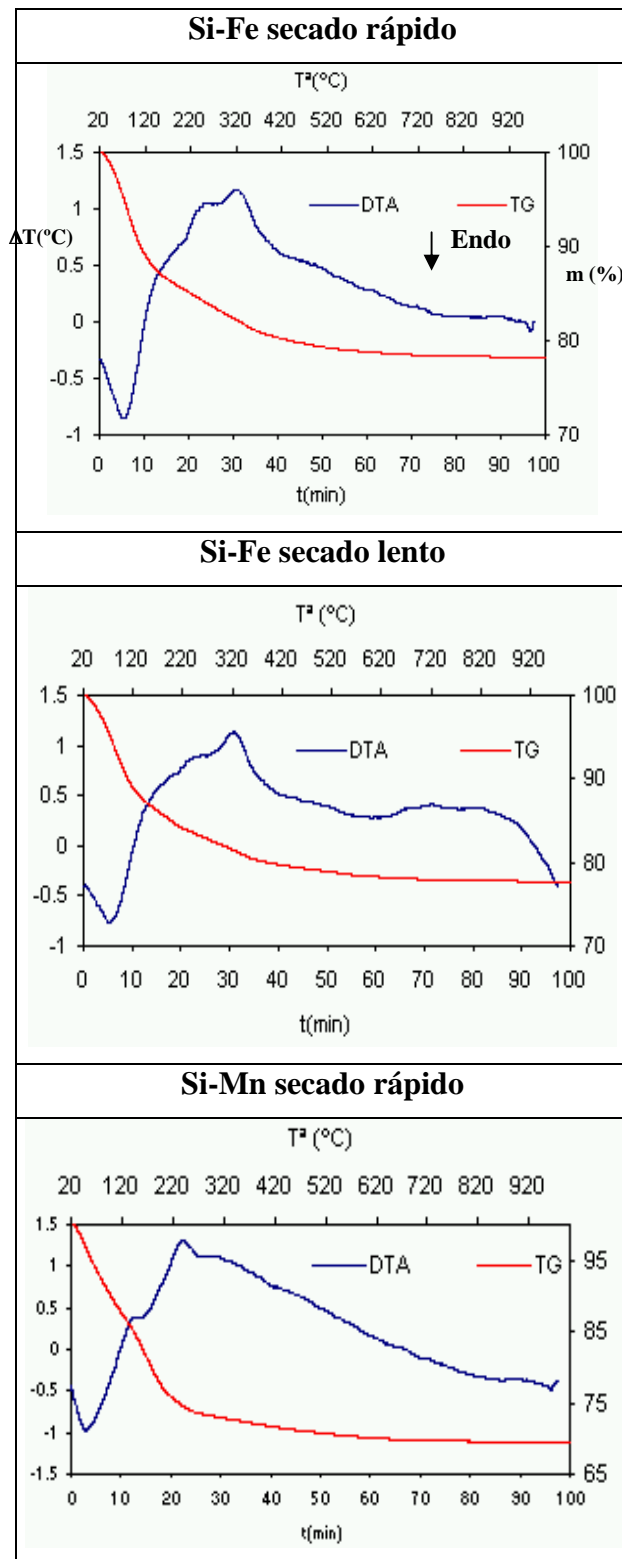


Figura 4.15. Espectro UV-Vis-NIR de las muestras crudas indicadas.

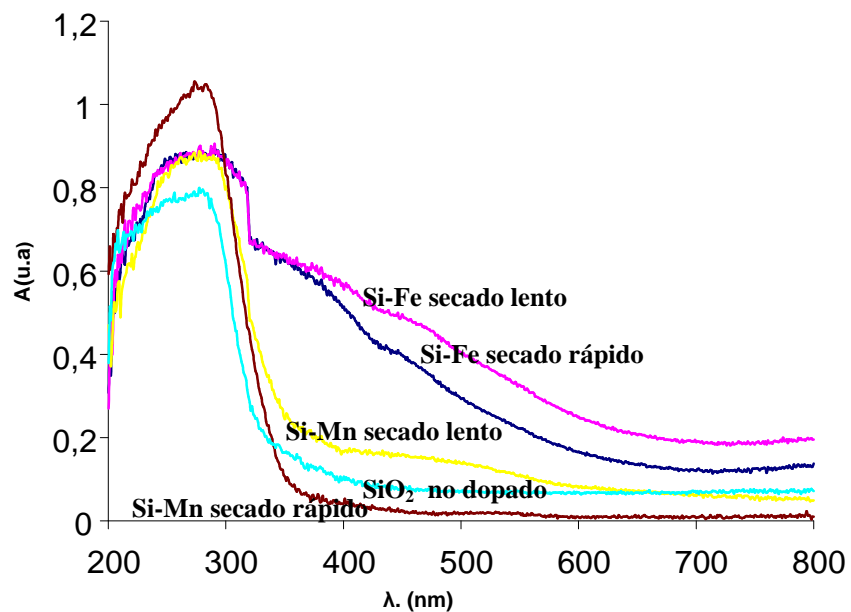


Figura 4.16. Curvas de fotodegradación de Naranja II de las muestras crudas indicadas.

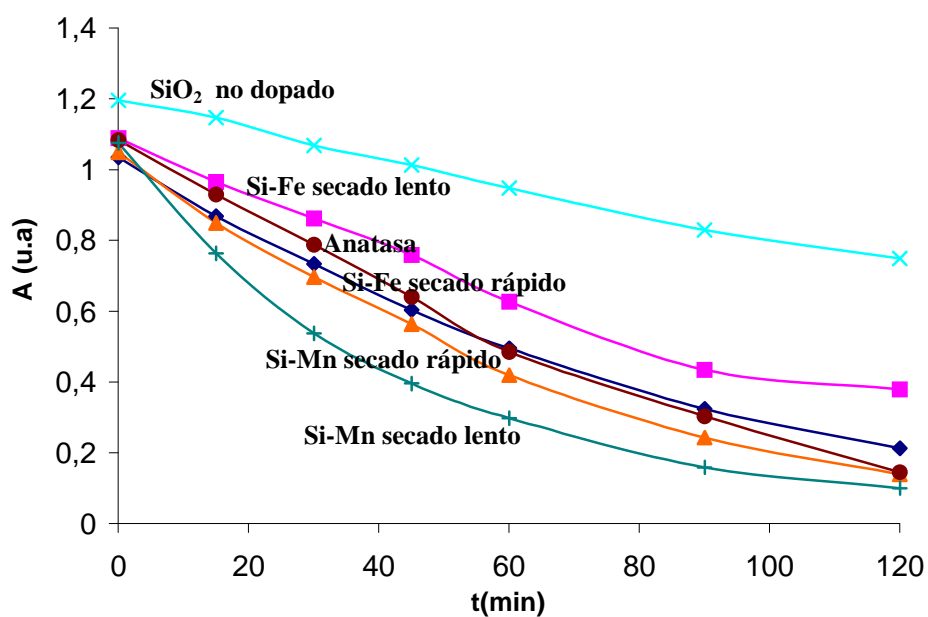


Figura 4.17. Micrografías SEM y mapas de composición de Si-Mn secado lento (cruda).

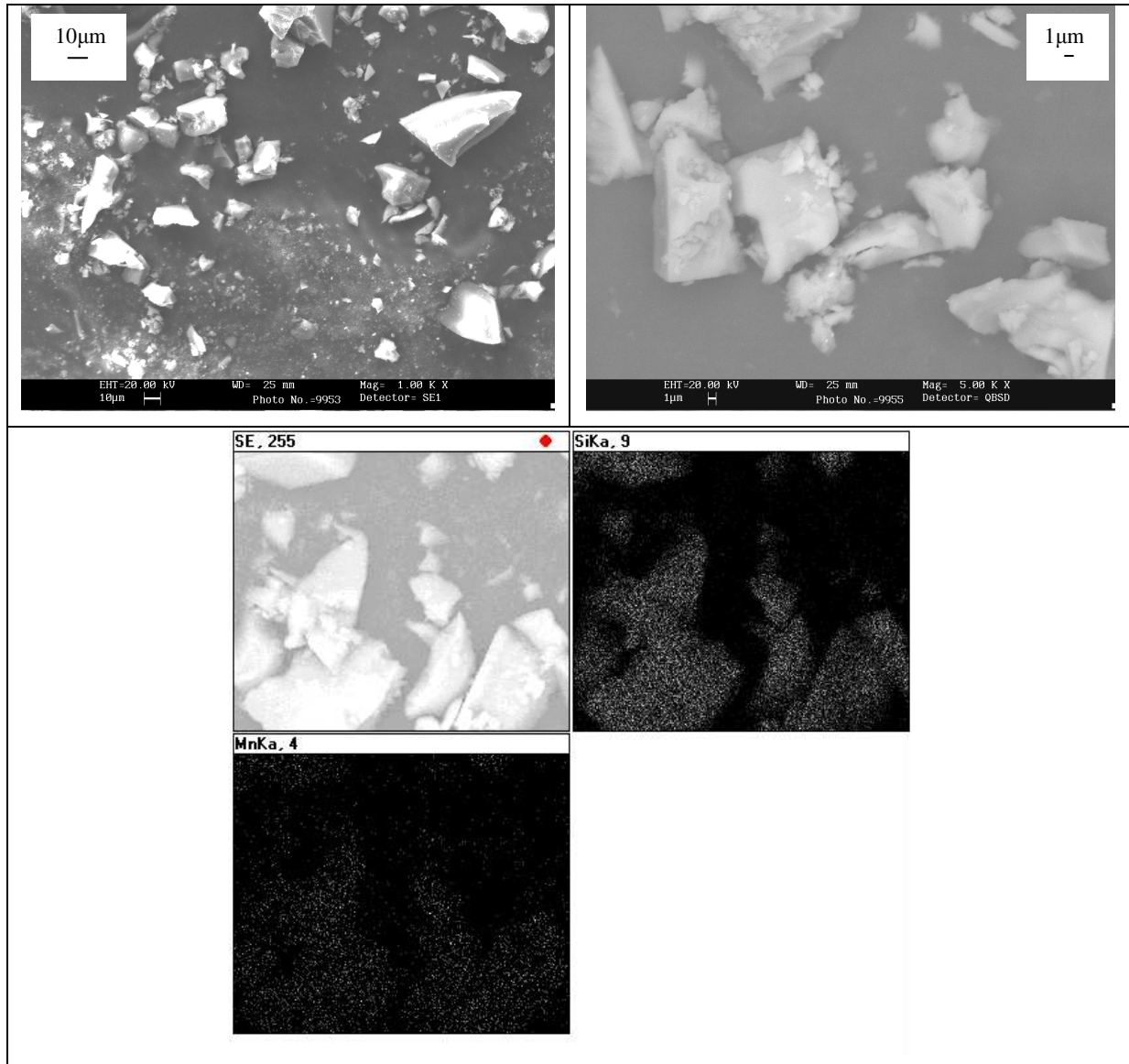
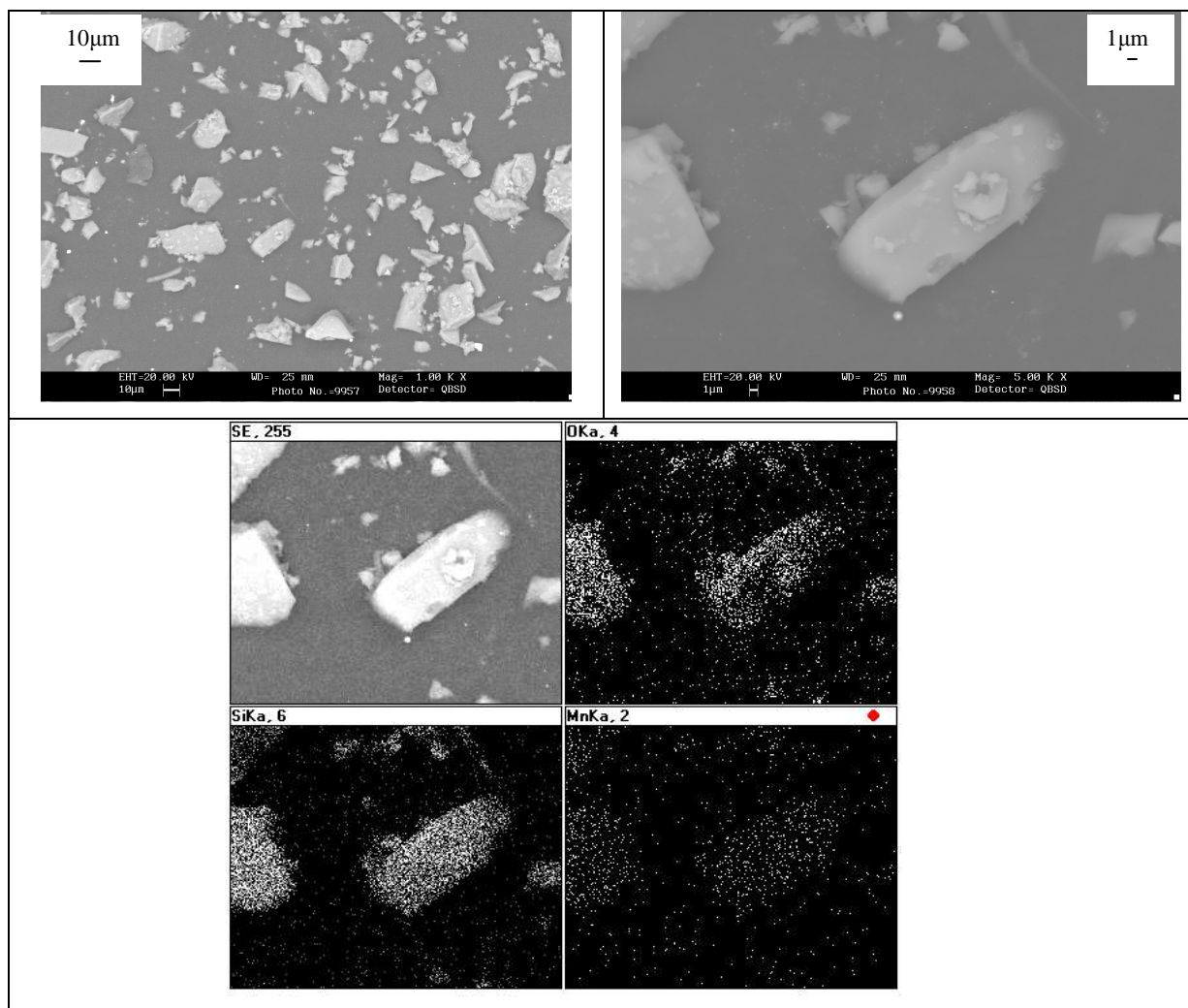


Figura 4.18. Micrografías SEM y mapas de composición de Si-Mn secado rápido (cruda).



En el caso de las muestras dopadas con hierro, aparece una doble banda de transferencia de carga descomponible en dos, centradas a 270 y 310 nm, que producen una absorción umbral en torno a 355 nm con un band gap del orden de 3,5 eV. Asimismo, la presencia de hierro (III) en coordinación octaédrica (13) en el composite, se asocia con bandas de absorción centradas en 350 y 450 nm, que en su conjunto producirían una absorción umbral en torno a los 600 nm para el secado rápido y 630 nm para el lento; lo que supone un band gap del orden de 2,1 y 2 eV respectivamente (Tabla 4.V). Los materiales obtenidos por secado lento, producen una absorbancia ligeramente más intensa que la de los secados de forma rápida bajo lámpara de infrarrojos. (Fig. 4.15).

Los resultados del ensayo de fotodegradación de Naranja II (Tabla 4.V y Fig. 4.16) indican un buen comportamiento en todos los casos. Destaca el composite con manganeso secado lento que presenta un tiempo de semivida inferior a la anatasa de referencia (33,3 min frente a 42 min). La muestras con secado rápido presentan valores ligeramente superiores a la anatasa y la muestra de hierro lenta presenta valores superiores a la anatasa (75,8 min). La muestra sin modificar de sílice (SiO_2 no dopado) presenta una curva de degradación lineal indicando ausencia de capacidad fotocatalítica (Fig. 4.16).

Los datos de la Tabla 4.V no permiten asociar la fotoactividad de las muestras con la superficie específica medida. Todas las muestras presentan aspecto monolítico (Fig. 4.8) con superficie específica siempre inferior a $8 \text{ m}^2/\text{g}$ (el mejor $t_{1/2}$ de la muestra Si-Mn secado lento sólo alcanza $3,8 \text{ m}^2/\text{g}$), sin embargo los peores resultados en la fotodegradación de la muestra Si-Fe secado lento sí que se pueden asociar con los peores datos de superficie específica ($0,75 \text{ m}^2/\text{g}$).

La microestructura de las muestras más fotoactivas, después de ser manualmente molidas, se presenta en las Figuras 4.17 y 4.18. Se observa que el tamaño de las partículas es similar en ambos casos, entre 10-30 μm . Asimismo, el mapa de composición EDX de las partículas indica en ambos casos una distribución homogénea de manganeso.

4.3.3. Muestras Carbonizadas.

Los composites secos fueron sometidos a un tratamiento de carbonización (*charring*) a 300°C con el fin de eliminar las sustancias orgánicas residuales en el secado (ver datos ATD-TG en la Figura 4.14).

En la Figura 4.19 se presenta el espectro UV-Vis-NIR de las muestras carbonizadas, en la Figura 4.20 las micrografías con lupa binocular ($\times 50$) y en la Figura 4.21. las curvas de fotodegradación de Naranja II con los polvos carbonizados resultantes. En la Tabla 4.VI se presentan el band gap, parámetros Langmuir-Hinshelwood y superficie específica BET de las muestras carbonizadas a $300^\circ\text{C}/1\text{h}$.

El aspecto de las muestras y su espectro UV-Vis-NIR, indica una intensa retención de carbón excepto en la muestra Si-Fe secado lento, que presenta un espectro similar a la muestra seca sin carbonizar, con una banda en el UV con una absorción umbral en torno a los 280 nm asociada a un band gap de 3,9 eV como el resto de muestras, y una absorción en el visible con

un umbral de absorción en torno a los 600 nm asociado a un band gap de 2,1 eV. La muestra Si-Mn secado lento presenta los mejores resultados en la fotodegradación de Naranja II ($t_{1/2}=37,3$ min) superando a la anatasa de referencia, pero no a la muestra seca sin carbonizar ($t_{1/2}=33,3$ min). Las restantes muestras carbonizadas presentan moderada capacidad fotocatalítica, al mostrar periodos de semivida cercanos al medido en el ensayo sin fotocatalizador (151 min, Fig. 4.6) o incluso lo superan como en el caso de la muestra Si-Fe secado rápido.

Figura 4.19. Espectro UV-Vis-NIR de las muestras indicadas después de su carbonización (300°C/1h)

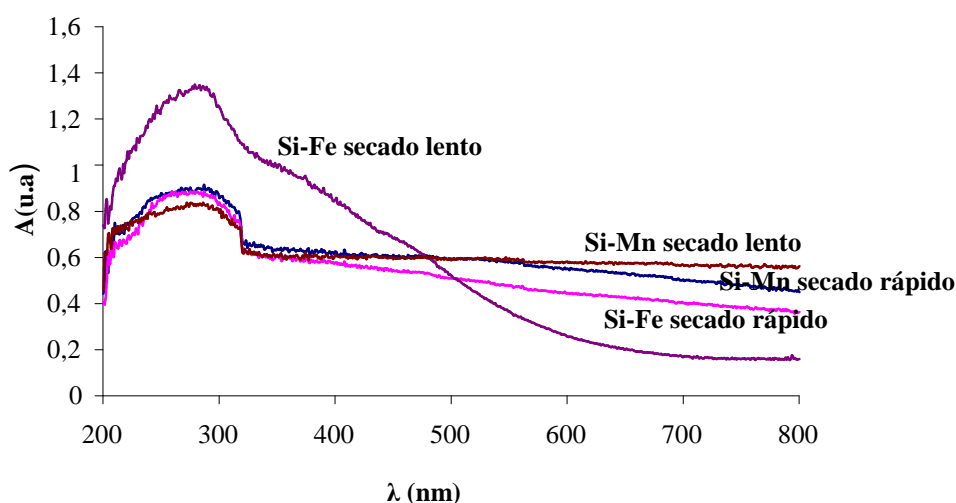


Figura 4.20. Micrografías con lupa binocular (x50) de las muestras indicadas después de su carbonización (300°C/1h).

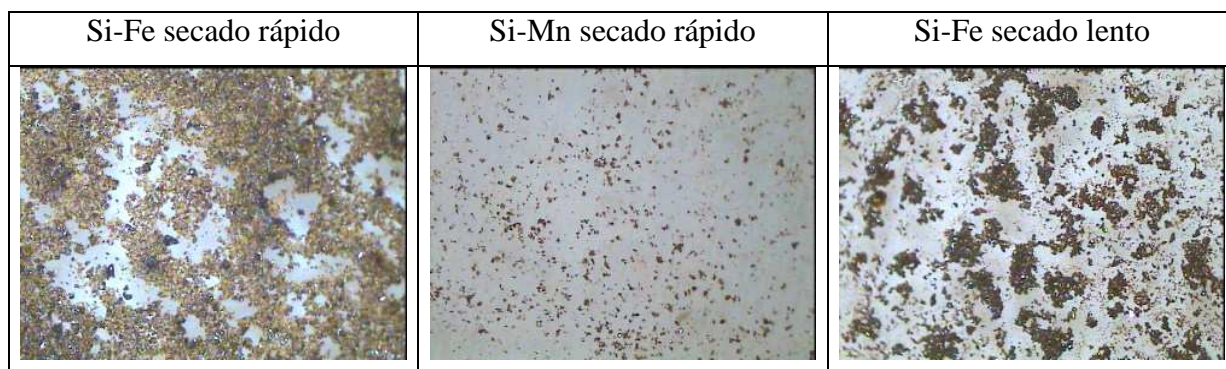
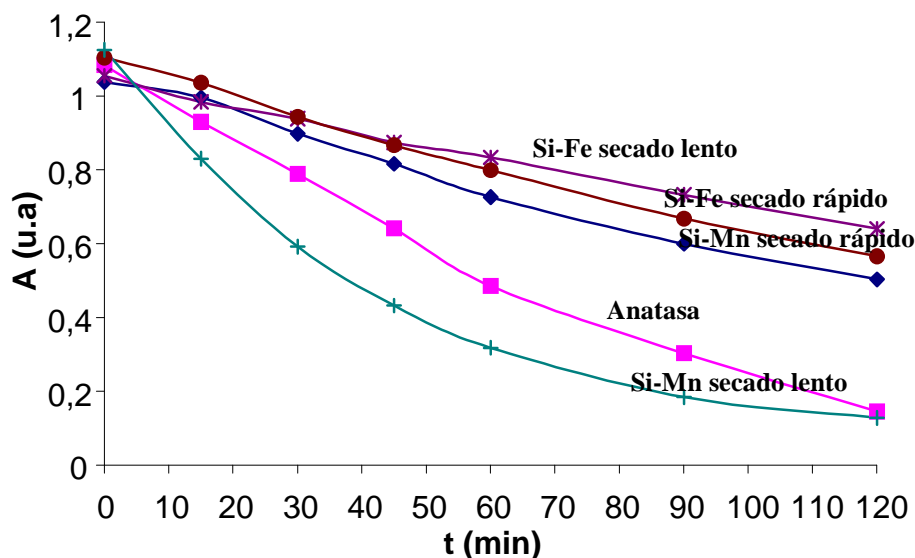


Figura 4.21. Curvas de fotodegradación de Naranja II de las muestras indicadas después de su carbonización (300°C/1h)**Tabla 4.VI.** Band gap, parámetros Langmuir-Hinshelwood y superficie específica BET de las muestras carbonizadas a 300°C/1h.

Muestra	E _g (eV) UV	E _g (eV) Vis	Cinética		BET (m ² /g)
			Langmuir-Hinshelwood		
			t _{1/2} (min)	R ²	
Si-Fe secado rápido	3,9	-	168,3	0,9984	--
Si-Fe secado lento	3,9	2,1	121,1	0,9992	--
Si-Mn secado rápido	3,9	-	111,3	0,9968	177(5)
Si-Mn secado lento	3,9	-	37,3	0,9903	329(2)
Anatasa	3,0	-	42,0	0,991	9,17(3)

Al comparar los datos de superficie específica BET de estas muestras (Tabla 4.VI) con los de las muestras secas (Tabla 4.V), se observa un fuerte incremento de la superficie específica con la carbonización, desde 3,8 o 7, 9 m²/g de las muestras secas hasta 329 o 177 m²/g de las carbonizadas. Sin embargo, las muestras de secado lento presentan mayor superficie específica, indicando que las partículas de carbón generadas son determinantes para ello.

4.3.4. Muestras Estabilizadas.

Los composites carbonizados procedentes del secado rápido, de preparación más sencilla aunque con capacidad fotocatalítica ligeramente inferior, fueron sometidos a un tratamiento de estabilización a 500°C con el fin de estabilizar completamente el material inorgánico, eliminando las partículas de carbón y otros restos orgánicos hidroxilados asociados o no con aquellas (ver datos ATD-TG en la Figura 4.14). La difracción de rayos X de los materiales estabilizados comparada con los xerogeles sigue indicando un carácter amorfo de los mismos, con presencia de un halo amorfo de sílice centrado a 25°2 θ (Fig. 4.13).

En la Figura 4.22 se presenta el espectro UV-Vis-NIR de las muestras estabilizadas, en la Figura 4.23 las micrografías con lupa binocular de los polvos y en la Figura 4.24 las curvas de fotodegradación de Naranja II con los polvos estabilizados resultantes. En la Tabla 4.VII. se presenta el band gap y los parámetros Langmuir-Hinshelwood de fotodegradación con Naranja II de las muestras estabilizadas a 500°C/1h.

El aspecto y color marrón de las muestras, así como su espectro UV-Vis-NIR, indican una adecuada eliminación de los restos orgánicos al compararlos con los correspondientes espectros de sus homólogas carbonizadas (Fig. 4.19). La muestra Si-Fe estabilizada y secado rápido presenta un espectro similar al observado en la Si-Fe carbonizada y secado lento de la Figura 4.19, con una banda en el UV con una absorción umbral asociada a un band gap de 3,7 eV y una absorción en el visible con un umbral de absorción en torno a los 620 nm asociado a un band gap de 2,0 eV. La muestra Si-Mn secado rápido presenta los mejores resultados en la fotodegradación de Naranja II ($t_{1/2}$ =135 min) pero con una actividad ya muy reducida, con periodo de semivida cercano al blanco. La muestra Si-Fe estabilizada y secado rápido no presenta actividad, al superar al ensayo en blanco.

En definitiva, las muestras Si-Mn presentan los mejores resultados fotocatalíticos. Bastante mejor la muestra con secado lento, que presenta una secuencia de periodos de semivida muy bajos en seco ($t_{1/2}$ =33,3 min) y carbonizada ($t_{1/2}$ =37,3 min). La muestra Si-Mn secado rápido también presenta buenos resultados, mantenidos en el tratamiento térmico: $t_{1/2}$ =42,1 min (xerogel), $t_{1/2}$ =111,3 min (carbonizada) y $t_{1/2}$ =135 min (estabilizada).

Al comparar el resultado obtenido con estas muestras Si-Mn y los composites Si/Ti, resulta, que estas presentan una capacidad fotocatalítica, frente a la decoloración de Naranja II, inferior al composite Si/Ti x=0,1 ($t_{1/2}$ =11 min), pero alcanzan o superan a las otras composiciones Si/Ti.

Figura 4.22. Espectro UV-Vis-NIR de las muestras después de su estabilización (500°C/1h)

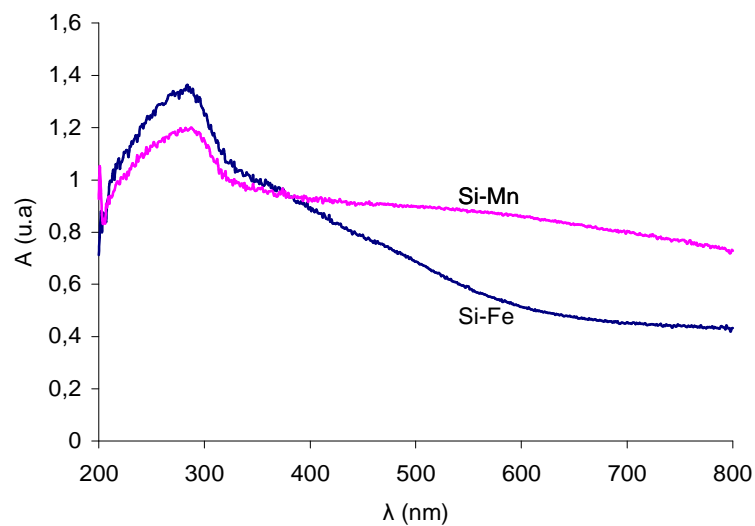


Figura 4.23. Micrografías con lupa binocular (x50) de las muestras después de su estabilización (500°C/1h)

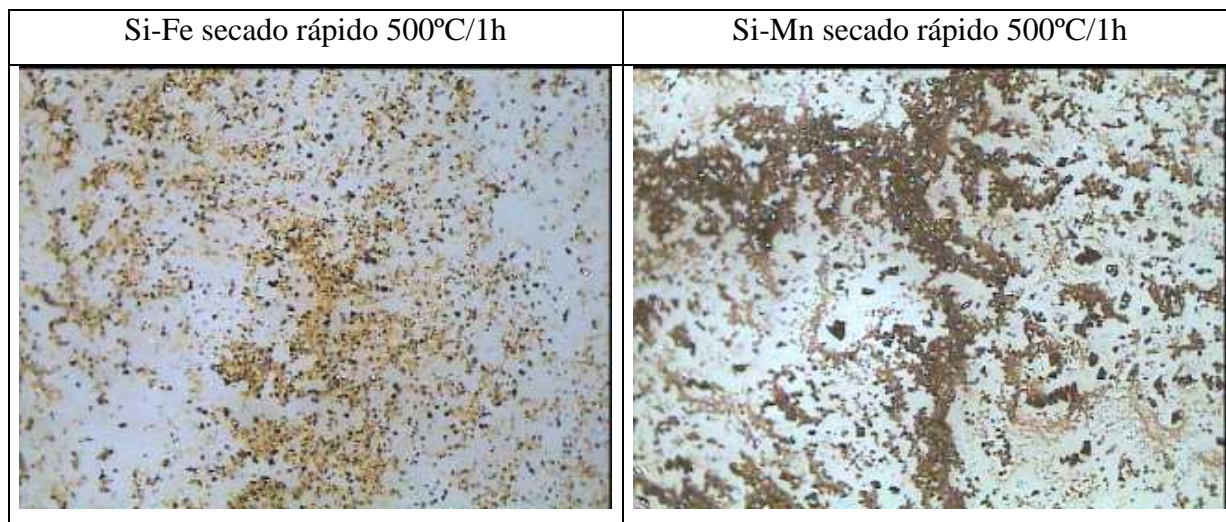


Figura 4.24. Curvas de fotodegradación de Naranja II de las muestras después de su estabilización (500°C/1h)

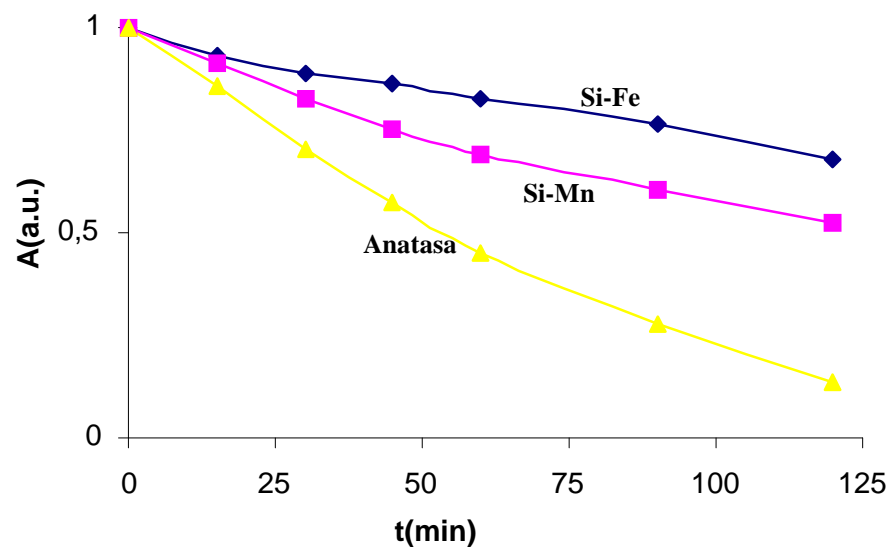


Tabla 4.VII. Band gap y parámetros Langmuir-Hinshelwood de las muestras estabilizadas 500°C/1h.

Muestra	E_g (eV) UV	E_g (eV) Vis	Cinética Langmuir-Hinshelwood	
			$t_{1/2}$ (min)	R^2
Si-Fe secado rápido	3,7	2,0	230,0	0,9909
Si-Mn secado rápido	3,6	-	135,3	0,9801
Anatasa	3,0	-	42,0	0,991

4.3.5. Capacidad fotocatalítica de los composites Si-Mn sobre la fotooxidación de óxidos de nitrógeno.

La capacidad fotocatalítica de los composites Si-Mn, a partir de cloruro de manganeso (4.3.1.2(b)) con el fin de evitar interferencias, sobre la fotooxidación de óxidos de nitrógeno se estudió siguiendo la metodología descrita en el capítulo 3. En la Tabla 4.VIII se presentan los resultados del ensayo de fotooxidación.

Tabla 4.VIII. Capacidad fotocatalítica de los composites sobre la fotooxidación de óxidos de nitrógeno.

MUESTRA	$\Delta M(g)$	$[NO_3^-]$ (ppm)	E(%)
Si-Mn secado rápido	-0,05	1,3	1,9
Si-Mn carbonizado (300°C)	-0,01	44,3	63,4

Los resultados de la Tabla 4.VIII ponen de manifiesto, al compararlos con la Tabla 4.II, que el manganeso no mejora en los xerogeles la capacidad de fotooxidación de los xerogeles Si/Ti, pero el material carbonizado, con capacidad fotocatalítica moderada frente a Naranja II ($t_{1/2}=111,3$ min), alcanza tasas de retención de NO_x muy relevantes.

4.4. FOTSENSIBILIZACIÓN DE COMPOSITES ÓXIDO DE TITANIO CON METALES.

A partir de los estudios anteriores se prepararon las composiciones molares: $\text{Ti}:0.1\text{M}:2,5\text{H}_2\text{O}:10\text{EtOH}:0.05\text{H}^+$ con $\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$ a partir de acetato de hierro (II) y de nitrato de manganeso (II) tetrahidrato. Los geles se obtuvieron mediante el método de secado rápido anteriormente indicado, en el que la disolución se depositó en una cápsula Petri y secó bajo lámpara de infrarrojos.

Los geles secos fueron sometidos sucesivamente a un tratamiento de carbonización ($300^\circ\text{C}/1\text{h}$) y de estabilización ($500^\circ\text{C}/1\text{h}$) y fueron caracterizados por: difracción de rayos x, análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG), espectroscopia UV-Vis-NIR, medida de la superficie específica BET, microscopia electrónica de barrido con análisis de dispersión de energía asociado (SEM-EDX), así como mediante el ensayo de fotodegradación de Naranja II.

4.4.1. Muestras secas.

Después del secado, en el caso del hierro se obtuvo un polvo homogéneo integrado por partículas de aspecto vítreo de color rojo y en el caso del manganeso se obtuvo un gel homogéneo que, al secar, produjo un material negro de aspecto vítreo (Fig. 4.25). La difracción de rayos x de los materiales secos indica un carácter amorfo de los mismos, con presencia de un halo amorfo centrado a $2\theta=28^\circ$ más intenso en el caso del manganeso (Fig. 4.26). El halo puede asociarse a la cristalización de rutilo ($hkl=110$) en cuyo caso, de acuerdo con el método Scherrer, el tamaño de cristalito es de en torno a 10-12 nm en todos los casos.

Las curvas ATD-TG de la Figura 4.27 muestran, en el caso de la muestra Ti-Fe, una banda endotérmica centrada a 80°C debida a la evaporación de agua, y dos bandas exotérmicas agudas, una intensa a 300°C y otra de intensidad media a 460°C , debidas a la combustión de los grupos etilo integrados en la red sólida procedentes del isoproóxido de titanio: la de 300°C unida a los grupos terminales OEt y la de 460°C a los grupos puente Ti-OEt-Ti. La curva termogravimétrica presenta una pérdida del 28% de la masa de forma continua hasta 250°C , y una segunda pérdida del 5% entre 250 y 320°C asociadas, respectivamente, a la eliminación de agua y combustión de los orgánicos. A 950°C aparece una banda endotérmica que podría asociarse con la eliminación de los puentes Ti-OH-Ti remanentes (12).

En el caso de la muestra Ti-Mn, aparece una banda endotérmica centrada a 80°C , debida a la evaporación de agua, junto a una banda múltiple con máximos a 120, 220 y 420°C , que se puede asociar con la combustión de los grupos etilo integrados en la red sólida. La curva termogravimétrica presenta una pérdida del 28% de la masa de forma continua hasta 250°C . A partir de 620°C se hace patente una ancha banda exotérmica que podría asociarse con la cristalización del retículo de óxido de titanio y eliminación de los puentes remanentes.

Figura 4.25. Microfotografías con lupa binocular de los xerogeles (x40).

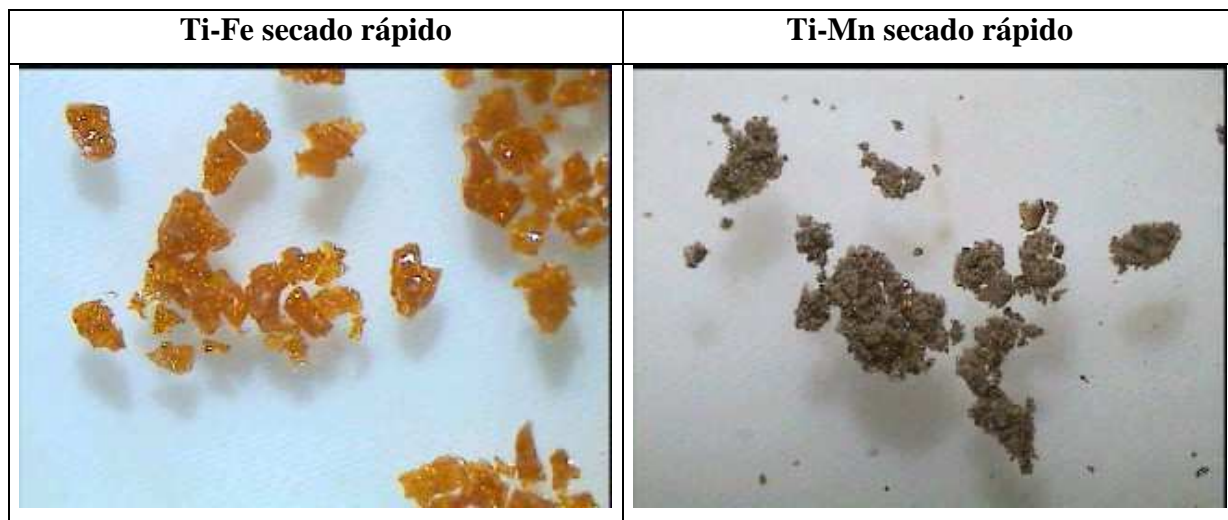


Figura 4.26. DRX de las muestras indicadas.

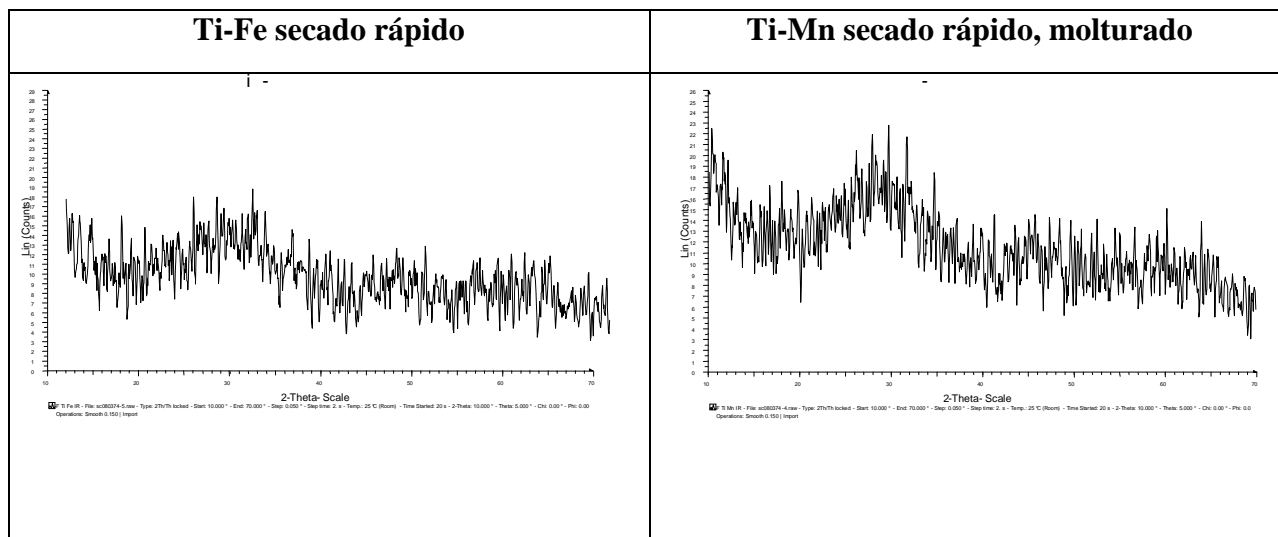


Figura 4.27. ATD-TG de las muestras indicadas.

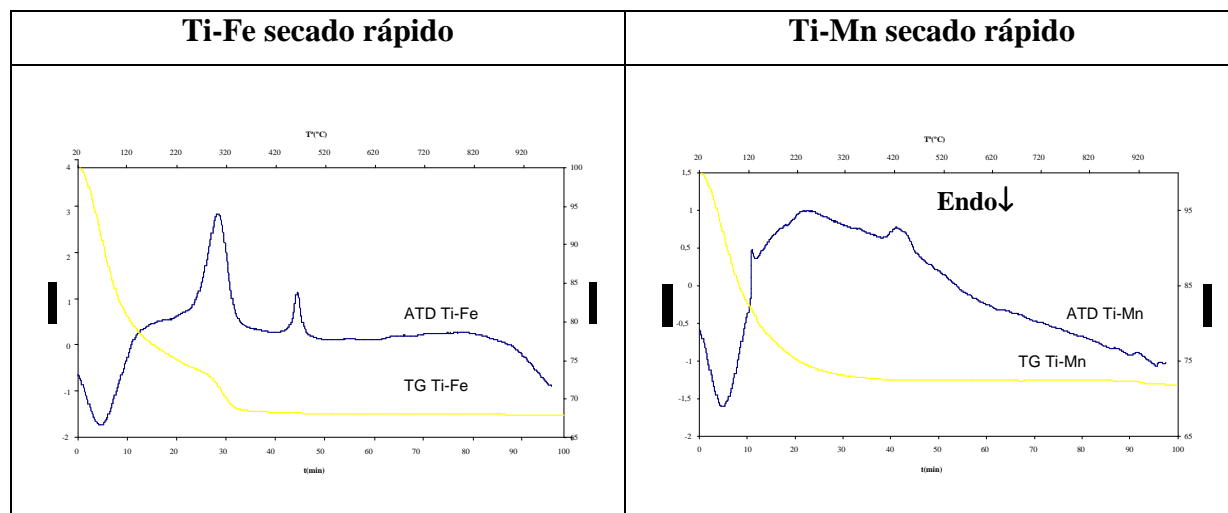


Figura 4.28. Espectro UV-Vis-NIR de las muestras indicadas secado rápido.

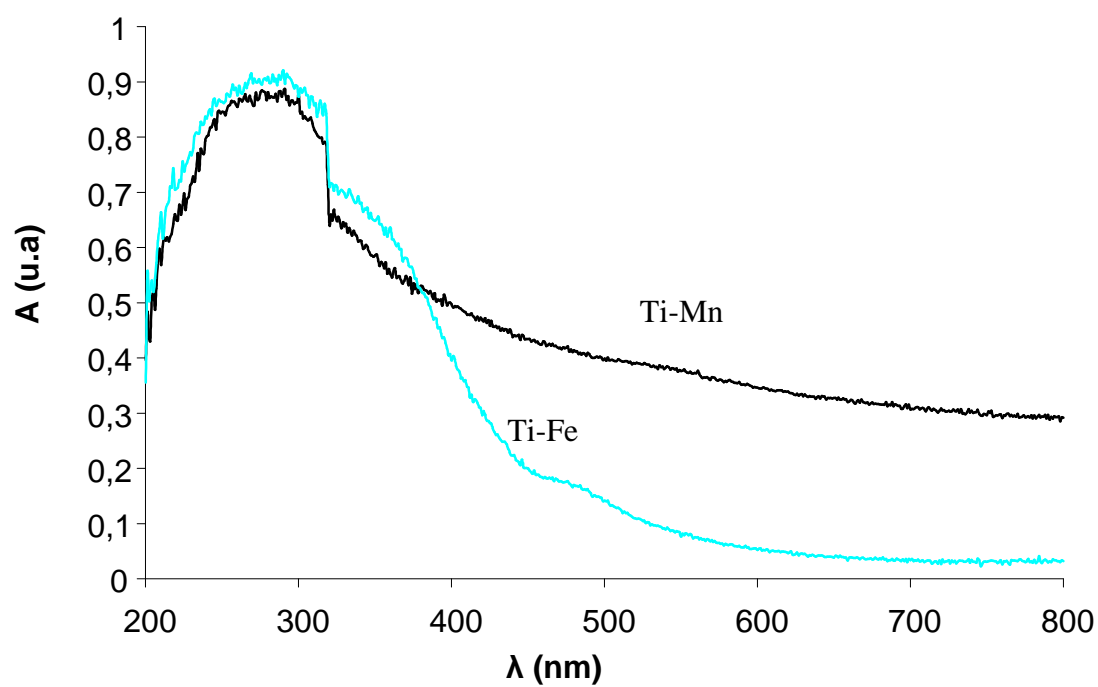
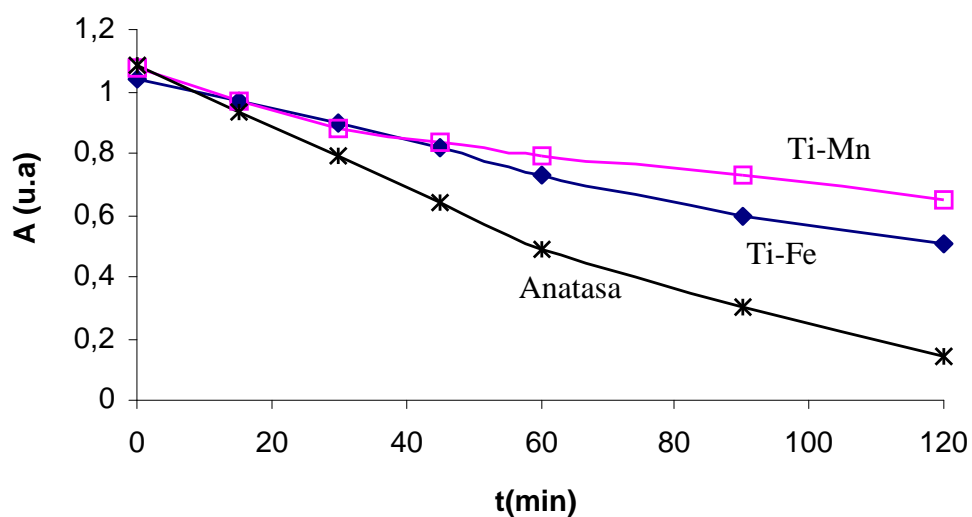


Figura 4.29. Curvas de fotodegradación de Naranja II de las muestras indicadas secado rápido.**Tabla 4.VIII.** Band gap, parámetros Langmuir-Hinshelwood y superficie específica BET de las muestras secas.

Muestra	E _g (eV) UV	E _g (eV) Vis	Cinética		BET (m ² /g)
			Langmuir-Hinshelwood		
			t _{1/2} (min)	R ²	
Ti-Fe secado rápido	3,8	2,8/2,3	93,2	0,9768	309(7)
Ti-Mn secado rápido	3,8	2,8/1,8	153,3	0,9422	434(10)
Anatasa	3,0	-	42,0	0,991	9,17(3)

Los espectros de reflectancia difusa de la Figura 4.28 presentan en el caso de las muestras dopadas con hierro, una banda de transferencia de carga descomponible en dos centradas a 280 nm con un band gap del orden de 3,8 eV. La presencia de hierro (III) en coordinación octaédrica (13) en el composite, se asocia con bandas de absorción centradas a 360 nm, intensa, y 470 nm de baja intensidad, que producirían una absorción umbral en torno a los 450 y 550 nm lo que supone un band gap del orden de 2,8 y 2,3 eV respectivamente (Tabla 4.VIII). Los geles Ti-Mn presentan la banda de transferencia de carga a 280 nm (band gap 3,8 eV) y bandas anchas con máximos en torno a 350 y 530 nm, la primera relativamente intensa, que inducirían absorciones umbrales con band gap asociado de 2,8 y 1,8 eV respectivamente.

Los resultados del ensayo de fotodegradación de Naranja II (Tabla 4.VIII y Fig. 4.29) indican un buen comportamiento en el caso de Ti-Fe ($t_{1/2}$ =93 min.) y con capacidad fotocatalítica moderada-baja en el caso del Ti-Mn ($t_{1/2}$ =153,3 min.). Ambos geles presentan alta superficie específica, ligeramente mayor en el caso del Ti-Mn que presenta inferiores resultados fotocatalíticos.

4.4.2. Muestras Carbonizadas.

Los composites secos fueron sometidos a un tratamiento de carbonización (*charring*) a 300°C con el fin de eliminar las sustancias orgánicas residuales en el secado (ver datos ATD-TG en la Figura 4.27).

En la Figura 4.30 se presentan las microfotografías con lupa binocular de las muestras carbonizadas, en la Figura 4.31 el espectro UV-Vis-NIR y en la Figura 4.32. las curvas de fotodegradación de Naranja II con los polvos carbonizados. En la Tabla 4.IX se presentan el band gap y los parámetros Langmuir-Hinshelwood de las muestras carbonizadas a 300°C/1h.

El aspecto de las muestras y su espectro UV-Vis-NIR indican una intensa retención de carbón, con una banda en el UV con una absorción umbral asociada a un band gap de 3,8 eV, y una absorción continua y constante en el visible. Ninguna muestra presenta fotoactividad en la fotodegradación de Naranja II con valores $t_{1/2}$ que superan los 200 min.

Figura 4.30. Microfotografías con lupa binocular de las muestras carbonizadas (300°C/1h)

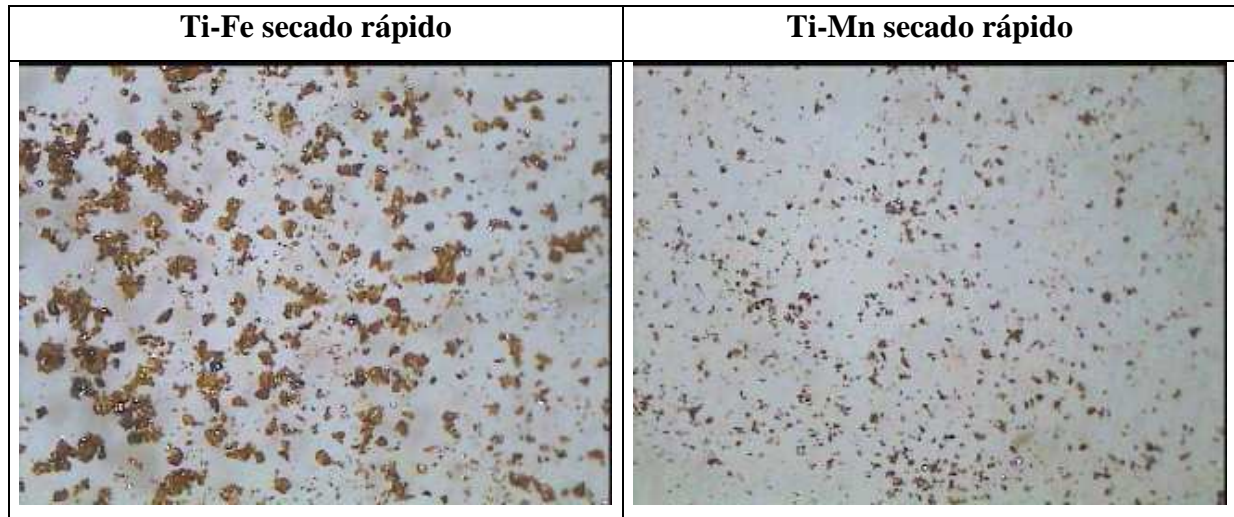


Figura 4.31. Espectro UV-Vis-NIR de las muestras carbonizadas (300°C/1h).

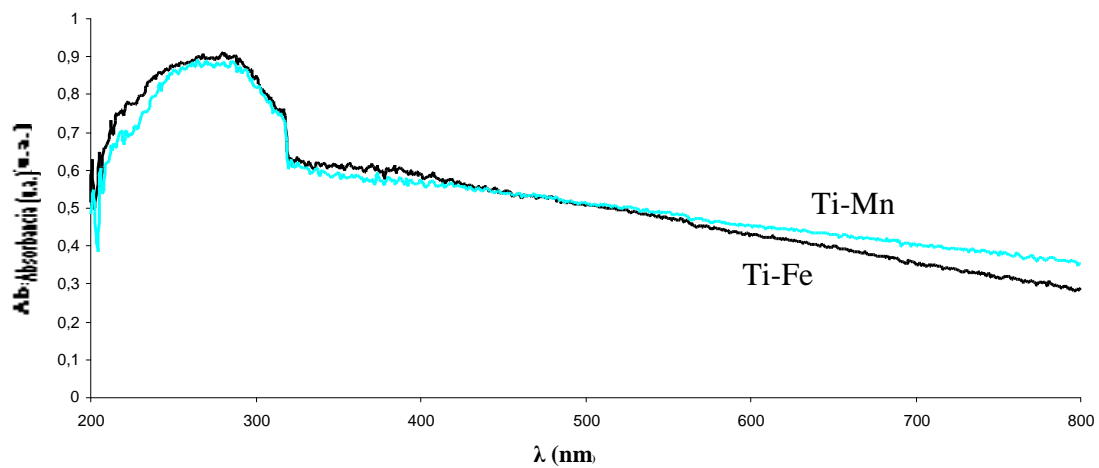


Figura 4.32. Curvas de fotodegradación de Naranja II de las muestras carbonizadas (300°C/1h).

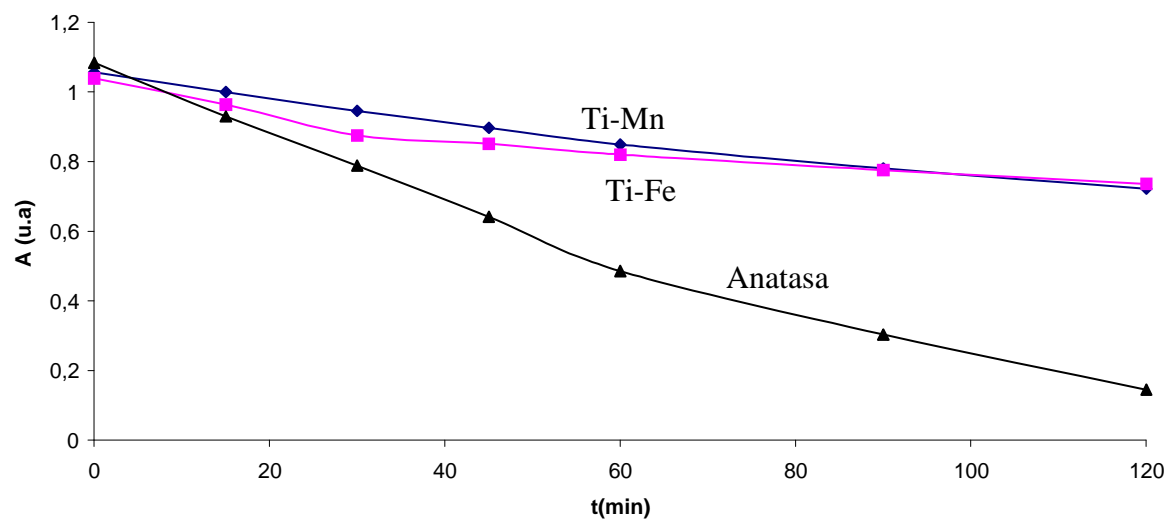


Tabla 4.IX. Band gap y parámetros Langmuir-Hinshelwood de las muestras carbonizadas.

Muestra	$E_g(\text{eV})$ UV	$E_g(\text{eV})$ Vis	Cinética Langmuir-Hinshelwood	
			$t_{1/2}(\text{min})$	R^2
Ti-Fe secado rápido	3,8	2,5/2,3	215,6	0,9934
Ti-Mn secado rápido	3,8	2,8	255,6	0,9233
Anatasa	3,0	-	42,0	0,991

4.4.3. Muestras Estabilizadas (500°C/1h).

Los composites carbonizados fueron sometidos a un tratamiento de estabilización a 500°C, con el fin de estabilizar completamente el material inorgánico, eliminando las partículas de carbón y otros restos orgánicos hidroxilados asociados o no con aquellas (ver datos ATD-TG en la Figura 4.27).

En la Figura 4.33 se muestran las micrografías con lupa binocular de los polvos, en la Figura 4.34 los difractogramas de rayos x y en la Figura 4.35 las curvas de fotodegradación de Naranja II con los polvos estabilizados resultantes. En la Tabla 4.X se presentan los parámetros Langmuir-Hinshelwood de fotodegradación con Naranja II de las muestras estabilizadas a 500°C/1h.

El aspecto y color marrón de las muestras indican una adecuada eliminación de los restos orgánicos. Los difractogramas de rayos x indican anatasa bastante desarrollada en el caso de Ti-Mn, y ya transitando a la fase estable rutilo en el caso de la muestra Ti-Fe. El método de Scherrer indica un tamaño de cristalito de anatasa en el caso de Ti-Mn de 60 nm; en el caso de Ti-Fe el tamaño de cristalito de antasa es de 129 nm y el de rutilo 182 nm. Precisamente es la muestra con anatasa la que presenta mejores resultados fotocatalíticos frente a Naranja II (Fig. 4.35 y Tab 4.X) pero, supera los 130 min de periodo se semivida que indica una moderada fotoactividad.

En definitiva, las muestras Ti modificadas con iones metálicos Fe y Mn no presentan capacidad fotocatalítica apreciable en ningún caso estudiado, actuando en este caso los iones metálicos como inhibidores de la fotoactividad de los geles de titania.

Figura 4.33. Microfotografías con lupa binocular de las muestras estabilizadas (500°C/1h).

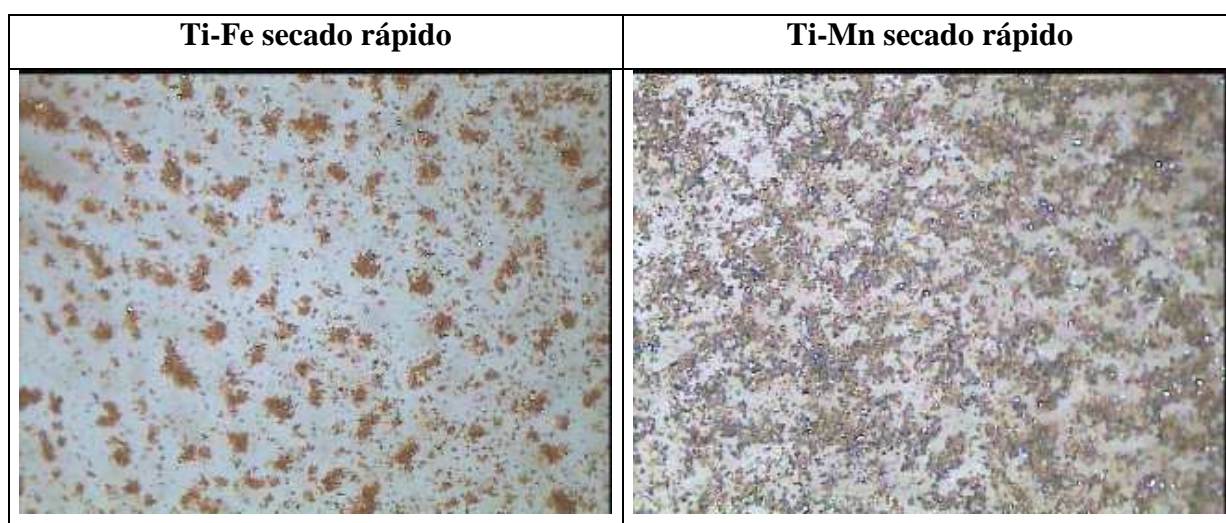


Figura 4.34. DRX de las muestras estabilizadas (500°C/1h): A (Anatasa), R(Rutilo)

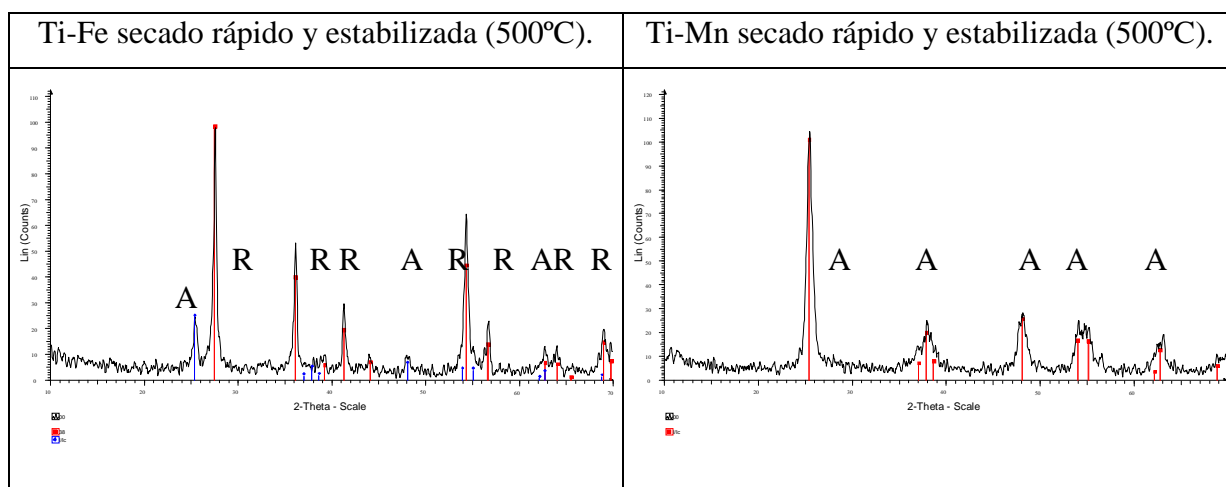


Figura 4.35. Curvas de fotodegradación de Naranja II de las muestras estabilizadas (500°C/1h)

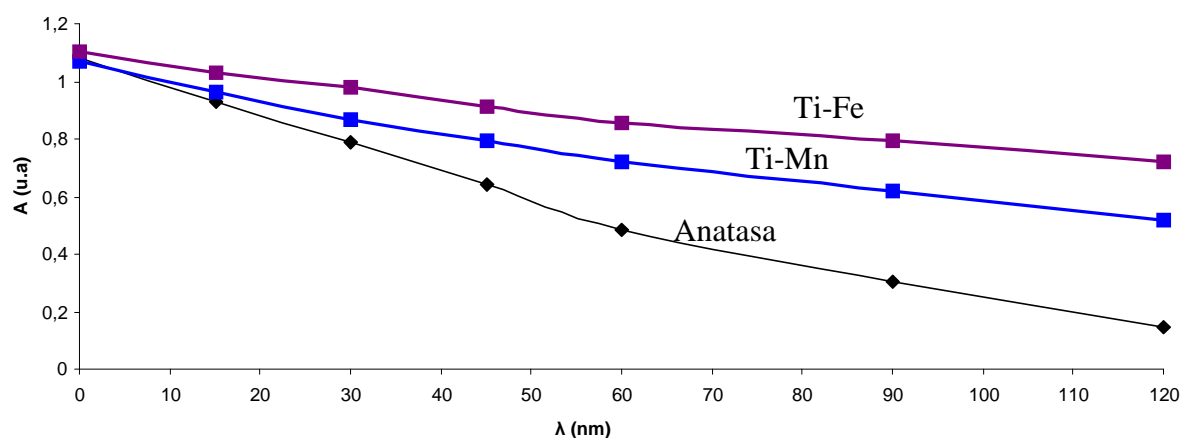


Tabla 4.X. Parámetros Langmuir-Hinshelwood de las muestras estabilizadas.

Muestra	Cinética Langmuir-Hinshelwood	
	$t_{1/2}(\text{min})$	R^2
Ti-Fe secado rápido	197,1	0,9902
Ti-Mn secado rápido	135,3	0,9801
Anatasa	42,0	0,991

4.5. FOTSENSIBILIZACIÓN DE COMPOSITES TERNARIOS DE SÍLICE-TITANIA CON METALES.

A partir de los estudios anteriores, se prepararon las composiciones molares ternarias $0,5\text{Si}:0,5\text{Ti}:0,1\text{M}:2,5\text{H}_2\text{O}:0,5\text{acac}:10\text{EtOH}:0,05\text{H}^+$ con $\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$ a partir de acetato de hierro (II) y de nitrato de manganeso (II) tetrahidrato y, como muestras de referencia, muestras binarias Si-Mn ($\text{Si}:0,1\text{M}:2,5\text{H}_2\text{O}:10\text{EtOH}:0,05\text{H}^+$) de alto rendimiento fotocatalítico discutida en 4.3, y Ti-Mn ($\text{Ti}:0,1\text{M}:2,5\text{H}_2\text{O}:10\text{EtOH}:0,05\text{H}^+$) en la que el Mn desarrolla una acción inhibidora tal y como se discute en 4.4. Los geles se obtuvieron mediante el método de secado rápido anteriormente indicado, en el que la disolución se depositó en una cápsula Petri y secó bajo lámpara de infrarrojos.

Los geles secos fueron sometidos sucesivamente a un tratamiento de carbonización ($300^\circ\text{C}/1\text{h}$) y de estabilización ($500^\circ\text{C}/1\text{h}$) y fueron caracterizados por difracción de rayos x, espectroscopia UV-Vis-NIR, así como mediante el ensayo de fotodegradación de Naranja II utilizando como referencia de comparación, en este caso, la anatasa P25 de Degussa.

4.5.1. Muestras Secas.

Después del secado, en el caso del hierro, se obtuvo un polvo homogéneo integrado por partículas de aspecto vítreo de color naranja y, en el caso del manganeso, se obtuvo un gel homogéneo que, al secar, produjo un material naranja oscuro de aspecto vítreo (Fig. 4.36). La difracción de rayos x de los materiales secos indica la posible presencia de sendos halos en torno a 25 y $27,5^\circ 2\theta$, que se asociarían con nanocrystalización de anatasa y rutilo. El método de Scherrer indica valores de tamaño de cristalito de anatasa de 18 nm y 15 nm de rutilo para Si-Ti-Fe secado rápido y de 15 nm de anatasa y 18 nm de rutilo para Si-Ti-Mn secado rápido (Fig. 4.37).

Los espectros de reflectancia difusa de la Figura 4.38 presentan, en el caso de las muestras Si-Ti dopadas con hierro, una banda de transferencia de carga descomponible en dos centradas a 280 nm con un band gap del orden de $3,8\text{ eV}$. La presencia de hierro (III) en coordinación octaédrica (13) en el composite, se asocia con bandas de absorción centradas a 360 , intensa, y 470 nm de baja intensidad respectivamente, que producirían una absorción umbral en torno a los 450 y 620 nm , lo que supone un band gap del orden de $2,8$ y $2,0\text{ eV}$ respectivamente (Tabla 4.XI). Los geles Si-Ti-Mn presentan la banda de transferencia de carga también a 280 nm (band gap $3,8\text{ eV}$) y bandas a 350 y 530 nm , la primera relativamente intensa, que inducirían absorciones umbrales con band gap asociado de $2,8$ y $1,8\text{ eV}$ respectivamente. Este espectro es similar al de Ti-Mn que no presentaba fotoactividad. El espectro del composite fotoactivo Si-Mn presenta la banda de transferencia de carga $\text{Si}^{4+}-\text{O}^{2-}$ a 350 nm (band gap $3,6\text{ eV}$) y una banda muy ancha en el visible con máximo suave en 600 nm (band gap $1,6\text{ eV}$).

Los resultados del ensayo de fotodegradación de Naranja II (Tabla 4.XI y Fig. 4.39) indican una buena reproducibilidad en el caso de Si-Mn ($t_{1/2}=46,1\text{ min.}$) y Ti-Mn ($t_{1/2}=120\text{ min.}$). Los xerogeles ternarios Si-Ti-Metal estudiados presentan una fotoactividad moderada con $t_{1/2}$ en torno a 80 min.

Figura 4.36. Microfotografías con lupa binocular de las muestras secas.



Figura 4.37. DRX de las muestras indicadas secado rápido.

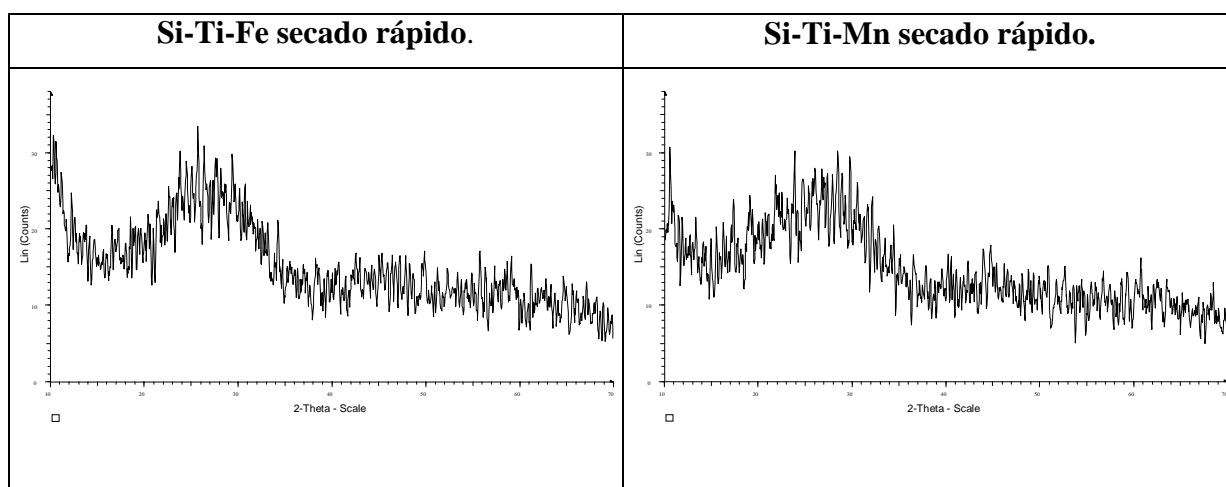


Figura 4.38. Espectros UV-Vis-NIR de las muestras indicadas secado rápido.

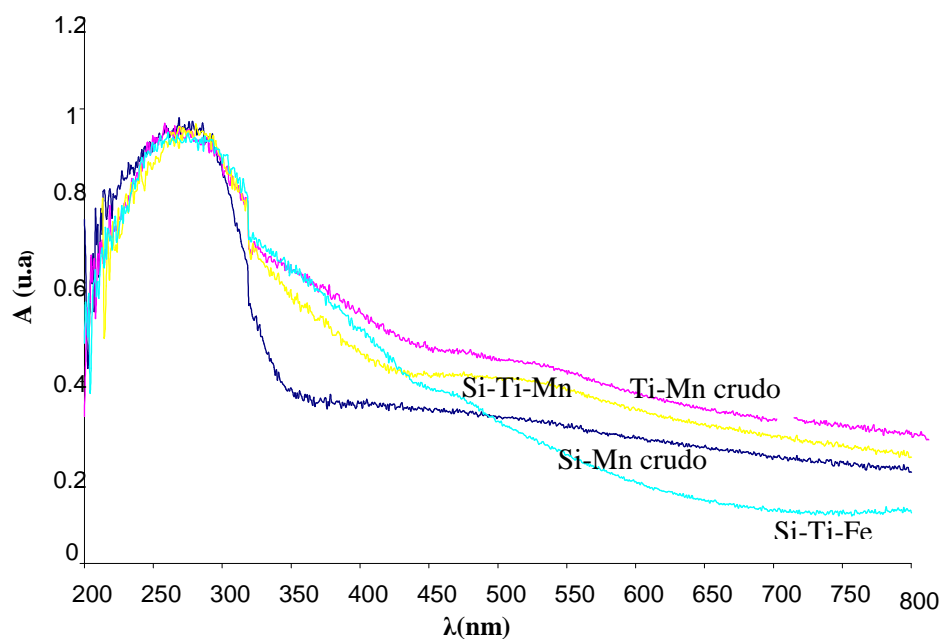


Figura 4.39. Curvas de fotodegradación de Naranja II de las muestras secas.

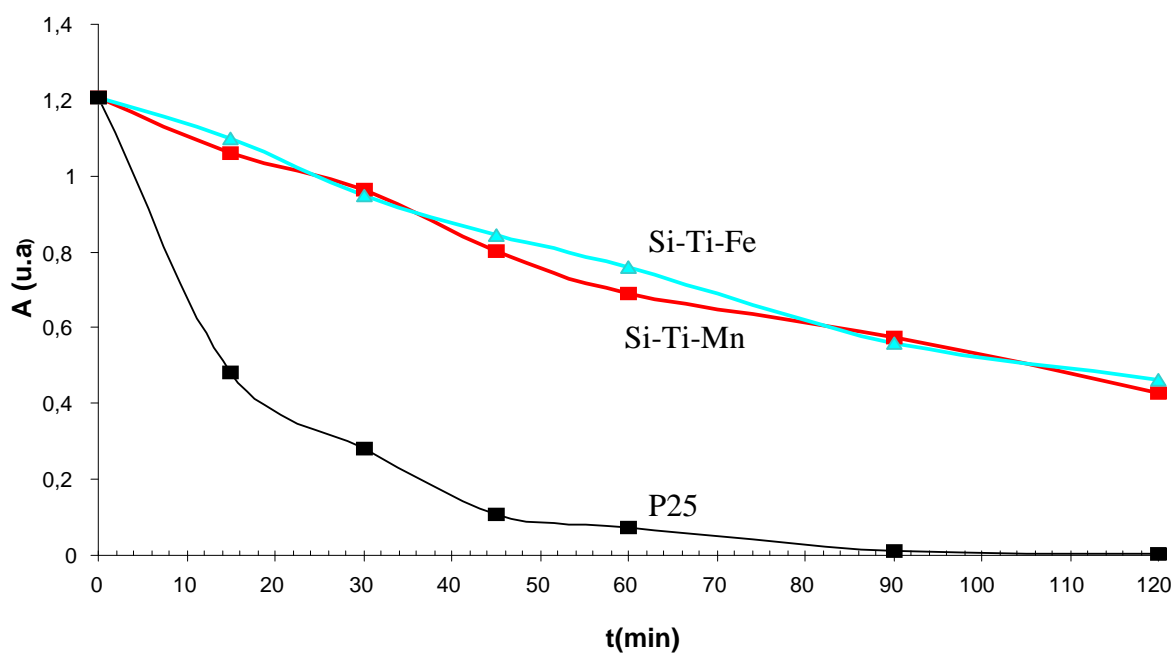


Tabla 4.XI. Band gap y parámetros Langmuir-Hinshelwood (secado rápido).

Muestra	$E_g(\text{eV})$ UV	$E_g(\text{eV})$ Vis	Cinética	
			Langmuir-Hinshelwood	
			$t_{1/2}(\text{min})$	R^2
Si-Mn	3,6	1,6	46,1	0,9961
Ti-Mn	3,7	2,8/1,8	120,0	0,9990
Si-Ti-Fe	3,7	2,8/2,0	84,2	0,9968
Si-Ti-Mn	3,7	2,8/1,8	80,2	0,9938
P25	-	-	14,0	0,9930

4.5.2. Muestras carbonizadas (300°C/1h).

Los composites secos fueron sometidos a un tratamiento de carbonización (*charring*) a 300°C con el fin de eliminar las sustancias orgánicas residuales en el secado. En la Figura 4.40 se presentan las microfotografías con lupa binocular de las muestras carbonizadas, en la Figura 4.41 el espectro UV-Vis-NIR, en la Figura 4.42. la difracción de rayos x de las muestras indicadas y en la Figura 4.43. las curvas de fotodegradación de Naranja II con los polvos carbonizados. En la Tabla 4.XII se presentan el band gap y parámetros Langmuir-Hinshelwood de las muestras carbonizadas a 300°C/1h.

El aspecto de las muestras indica un carácter heterogéneo de los carbonizados ternarios, con partículas negras y otras claras. Los polvos de los binarios Si-Mn y Ti-Mn, en cambio, aparecen homogéneos de color negro y aspecto vítreo en el caso de Mn. La difracción de rayos x (Fig. 4.42), indica la posible presencia de sendos halos en torno a 25 y $27,5^\circ 2\theta$ que se asociarían con nanocrystalización de anatasa y rutilo. El método de Scherrer indica valores de tamaño de cristalito de anatasa de 11 nm y 15 nm de rutilo para Si-Ti-Fe secado rápido y de 11 nm de anatasa y 13 nm de rutilo para Si-Ti-Mn secado rápido. El espectro UV-Vis-NIR (Fig. 4.41) presenta la banda de transferencia de carga en el UV a 280 nm para todos los casos, con una absorción umbral asociada a un band gap de 3,8 eV. Ninguna muestra presenta fotoactividad en la fotodegradación de Naranja II con valores $t_{1/2}$ superando los 140 min. El carácter no homogéneo de los materiales ternarios, indicativo de la generación de dominios químicos diferentes en el sistema, asociados con la pérdida de fotoactividad hizo descartar el estudio de los materiales estabilizados por calcinación a 500°C.

En definitiva el dopado con iones metálicos de los composites Si-Ti induce una pérdida de la capacidad fotoactiva de los materiales, siendo el sistema Si-Mn el más interesante de los estudiados.

Figura 4.40. Microfotografías con lupa binocular de las muestras carbonizadas (300°C/1h).

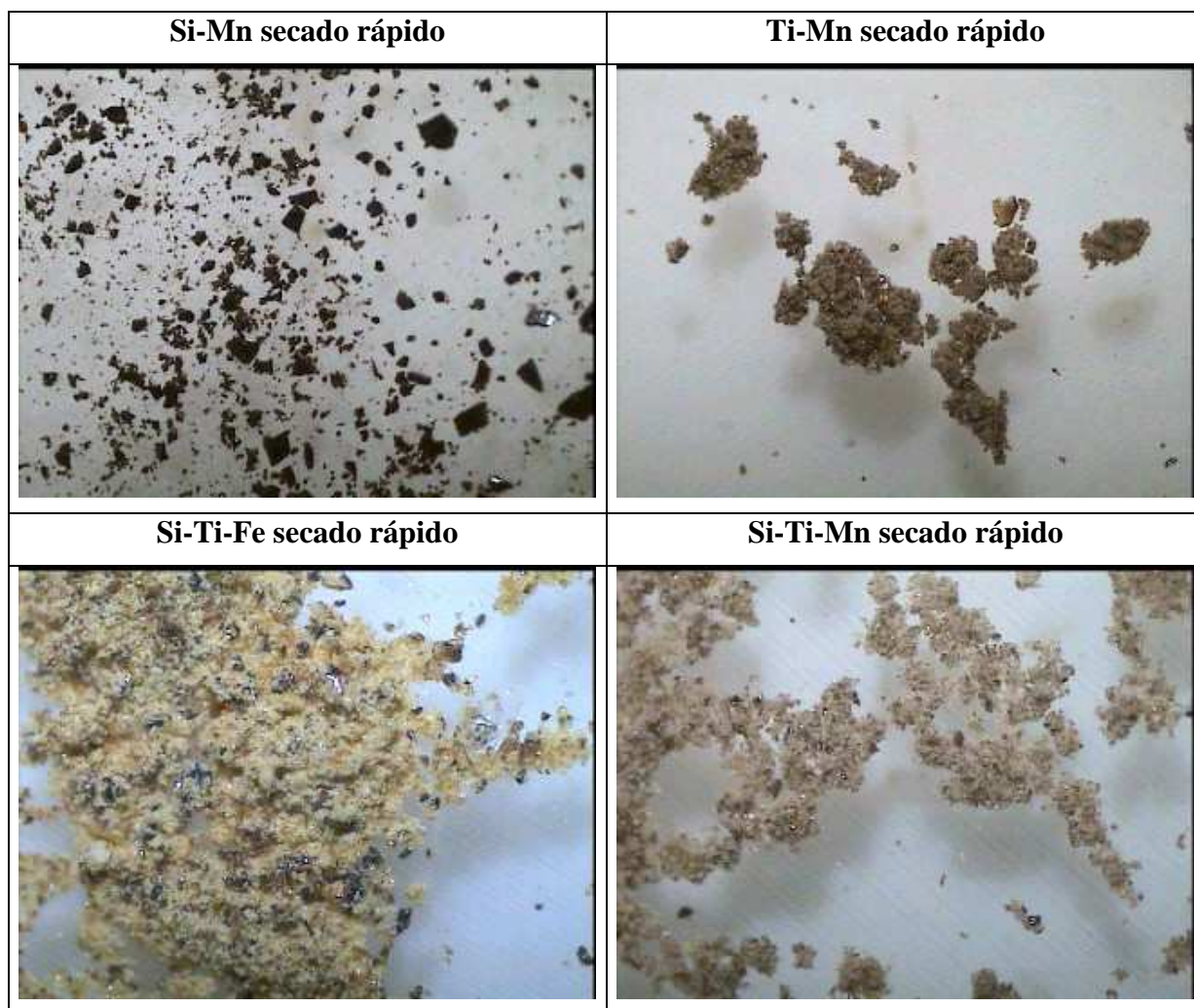


Figura 4.41. Espectros UV-Vis-NIR de las muestras carbonizadas.

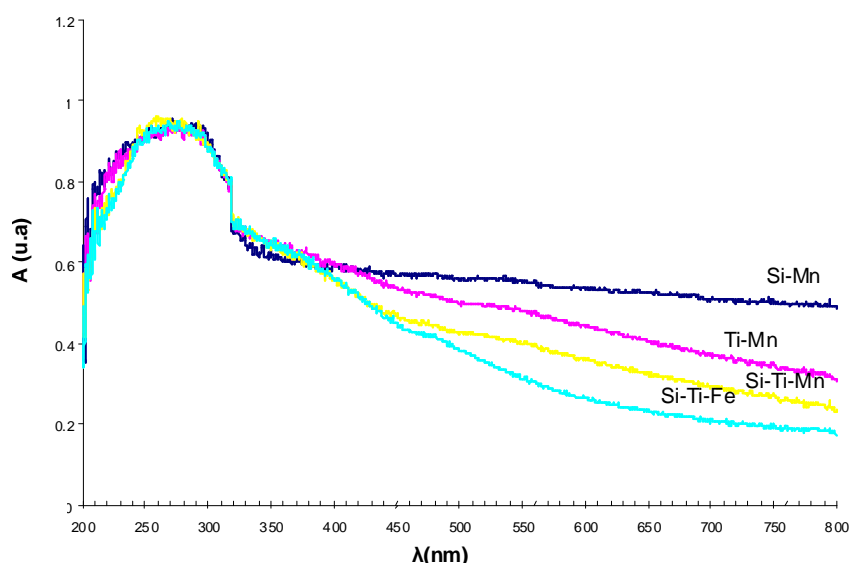


Figura 4.42. DRX de las muestras carbonizadas.

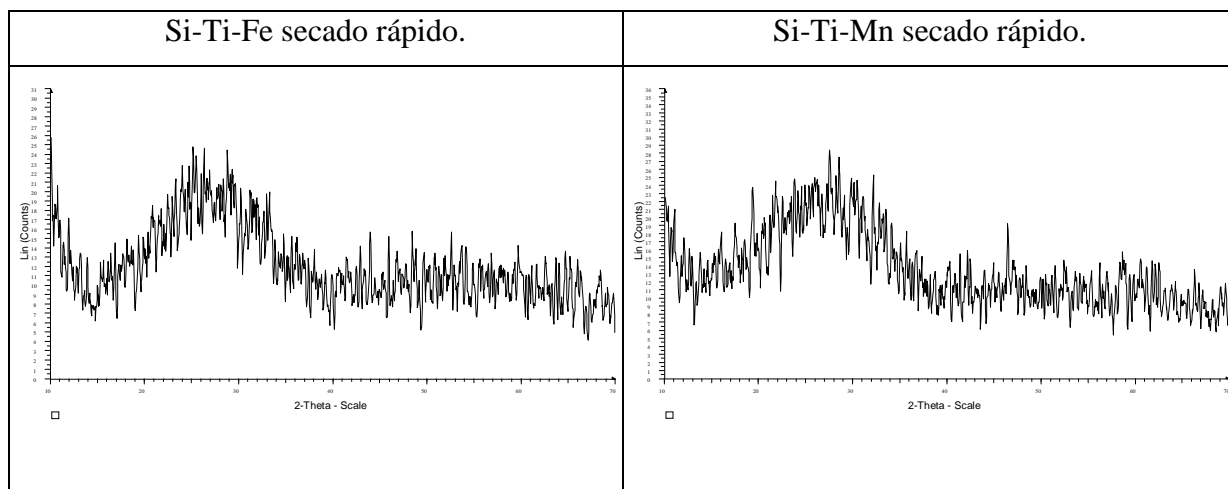


Figura 4.43. Curvas de fotodegradación de Naranja II de las muestras carbonizadas (300°C/1h).

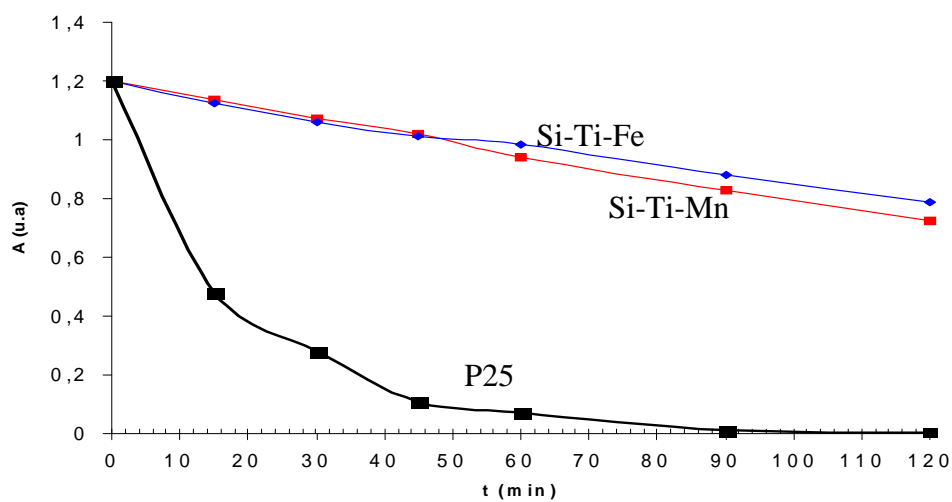
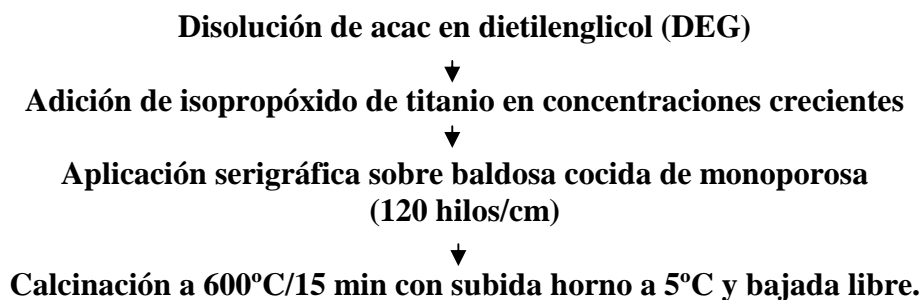


Tabla 4.XII. Band gap, parámetros Langmuir-Hinshelwood y superficie específica BET de las muestras carbonizadas.

Muestra	$E_g(\text{eV})$ UV	$E_g(\text{eV})$ Vis	Cinética	
			Langmuir-Hinshelwood	
			$t_{1/2}(\text{min})$	R^2
Si-Mn	3,8	-	146,8	0,9966
Ti-Mn	3,8	-	186,5	0,9937
Si-Fe secado rápido	3,8	-	197,1	0,9926
Si-Mn secado rápido	3,8	-	168,3	0,9940
P25	-	-	14,0	0,9930

4.6. ESTUDIO DE LA CAPACIDAD FOTOCATALÍTICA DE PELÍCULAS DE ANATASA DEPOSITADAS SOBRE VIDRIADOS CERÁMICOS.

Se depositaron películas de anatasa por serigrafía de una tinta de composición molar 40DEG-x(acac)-xTi, elaborada de acuerdo con el diagrama de flujo de la Figura 4.44, con aumento de la concentración de titanio (evaluado como TiO_2) en la propia tinta. La deposición se realizó con pantalla de 120 hilos. Se observa que partir de concentraciones superiores al 9% en TiO_2 la viscosidad de la tinta impide una deposición adecuada.

Figura 4.44. Procesado sol-gel desarrollado en la preparación de las muestras.

En la Tabla 4.XIII se presentan las características de las muestras. En la Figura 4.45 se presentan los espectros UV-Vis-NIR de las muestras, la difracción de rayos X y el ensayo de fotodegradación de Naranja II en las condiciones de trabajo consideradas. En la Figura 4.46 se presenta el seguimiento mediante microscopía de barrido del aspecto superficial de las muestras, así como mapping EDX en una película agrietada 7% TiO_2 , indicando la presencia intensiva de TiO_2 en la zona de película y de SiO_2 predominante en la grieta donde aflora el vidrioado subyacente, y microestructura AFM (Atomic Force Microscope) realizada en un equipo Nanoscop III Controler, esta técnica permite obtener imágenes de la topografía nanométrica de las muestras, se presenta la imagen de la muestra 7% TiO_2 .

La difracción de rayos x de incidencia rasante detecta picos de anatasa a partir de la muestra D (2% TiO_2). La evolución de la microestructura de la Figura 4.46 indica la generación de una película homogénea hasta un 4% de adición. La deposición degrada, observándose grietas en la película, en la muestra del 7%.

Tabla 4.XIII. Características de las películas de anatasa.

	A	B	C	D	E	F
%TiO₂	0,2	0,6	1,0	2,0	4,0	7,0
E_g(eV)	2,89	2,90	2,90	3,03	3,03	3,20
t_{1/2}(min)	49,3	40,0	44,8	37,9	34,5	85,0
Ra(μm)	0,064	0,084	0,086	0,090	1,102	1,126
Brillo 85°	134,5	139,0	144,6	138,8	136,6	129,1

Figura 4.45. (a) Espectros UV-VIS de las muestras, (b) Difracción de rayos x (c) Ensayo de fotodegradación de Naranja II en las condiciones consideradas.

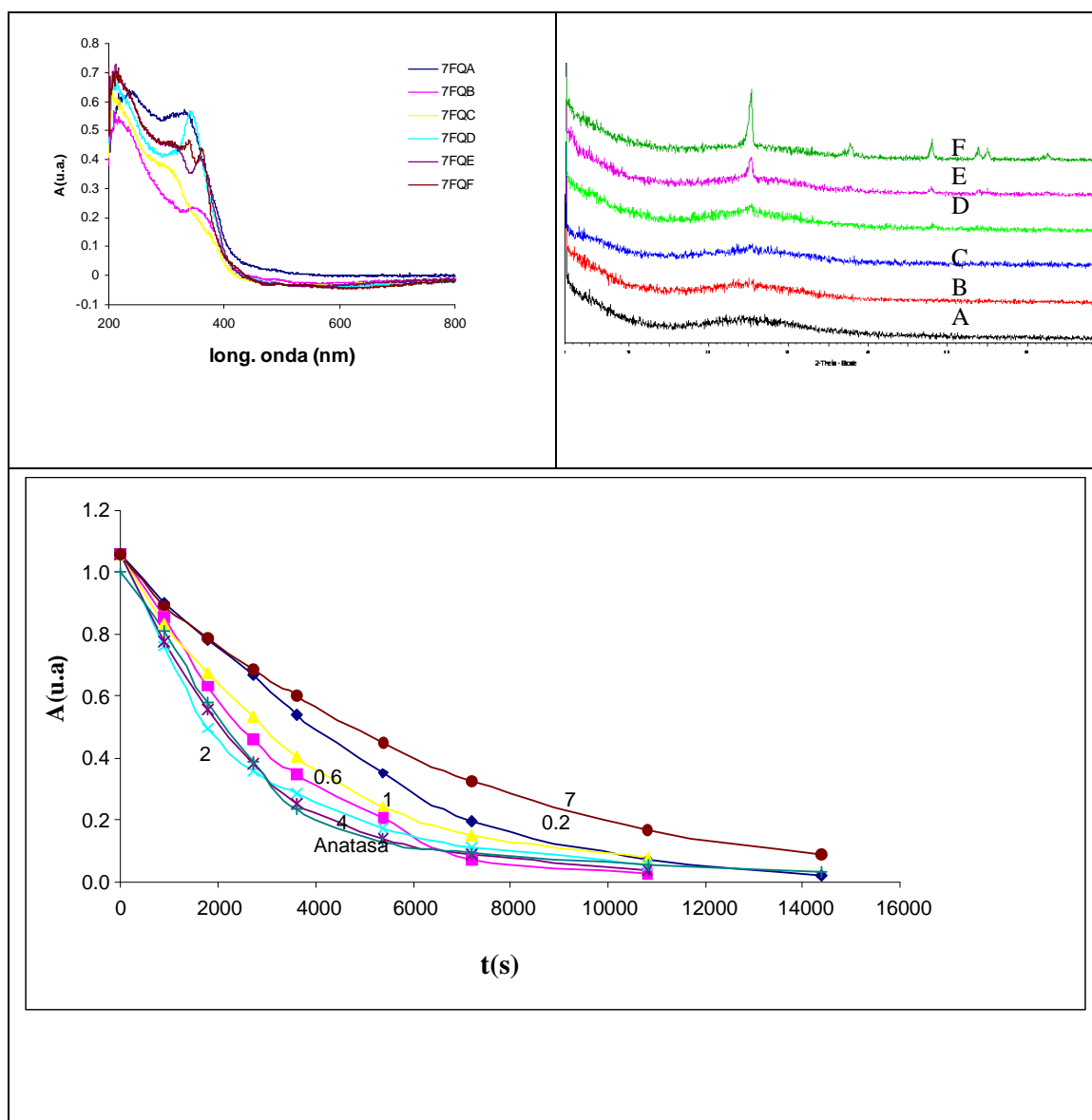
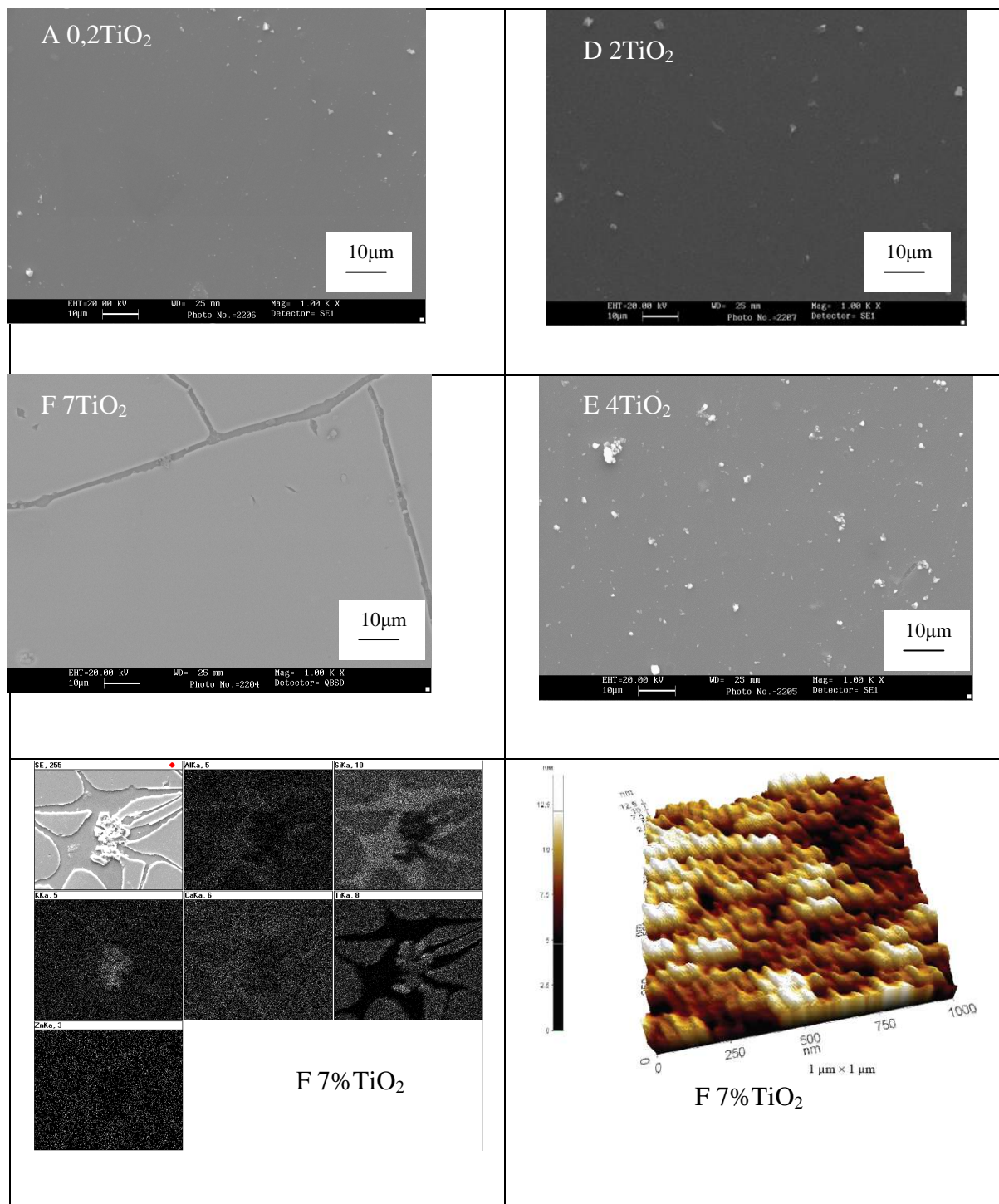


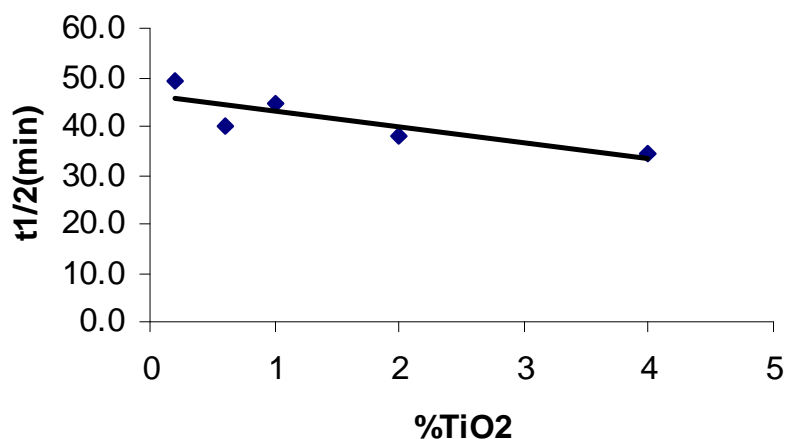
Figura 4.46. Evolución de la superficie de las películas en las muestras con el aumento de TiO_2 en la composición mediante microscopía electrónica de barrido, *mapping* EDX en una película agrietada 7% TiO_2 , indicando la presencia intensiva de TiO_2 en la zona de película y de SiO_2 predominante en la grieta donde aflora el vidriado subyacente, y microestructura AFM de la muestra 7% TiO_2 .



Como se indicó anteriormente, el *mapping* de la película agrietada muestra claramente que la película está integrada fundamentalmente por TiO_2 , mientras que se detecta SiO_2 de forma predominante en la zona de grieta donde aflora el vidriado subyacente. El estudio con microscopía de fuerzas atómicas indica la generación de nanopartículas adosadas de anatasa integrando la película de tamaño medio 35 nm (el tamaño de cristalito evaluado por el método Scherrer es de 44 nm en la muestra F del 7% y de 24 nm en la E del 4%).

La energía de band gap medida oscila entre los 2,9 eV para la muestra A que se mantiene prácticamente constante o aumentando ligeramente hasta el 4% de TiO_2 en la tinta para aumentar hasta 3,2 eV en la muestra F. De acuerdo con el valor de esta energía, la actividad fotoquímica de las muestras es excelente con periodo de semivida similares o inferiores al de anatasa en polvo de referencia. El periodo de semivida disminuye de forma progresiva con el aumento de TiO_2 en la muestra hasta el 4%. En la muestra del 7% en TiO_2 inicial, donde la película no cubre toda la superficie de la baldosa, el periodo de semivida aumenta hasta situarse en un valor de 85 min (Fig. 4.47). Es importante resaltar que operando con polvos, cuya superficie específica oscila entre 5 hasta más 100 m^2/g , en el peor de los casos la superficie de interacción fotocatalítica en el ensayo de fotodegradación es del orden de $0,3 \text{ m}^2$, por el contrario operando con las baldosas sumergidas la superficie de contacto es sólo del orden de $0,03 \text{ m}^2$.

Figura 4.47. Evolución del periodo de semivida de las muestras en función de la cantidad de TiO_2 nominal en la tinta serigráfica, medido de acuerdo con el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.



Referencias.

- (1) X. Gao, E. Wach, "Titania-Silica as catalyst: molecular structural characteristics and physico-chemical properties" *Catal Today*, 51(1999)233-254.
- (2) X. Zhang, F. Zhang, K. Chan, "Synthesis of titania silica mixed mesoporous oxide materials: characterization and photocatalytic properties", *Applied catalyst A: General*, 284(2005)193-198.
- (3) Jamal El Haskouri, Saúl Cabrera, Margarita Gutierrez, Aurelio Beltrán-Porter, Daniel Beltrán-Porter, M. Dolores Marcos and Pedro Amorós, "Very high titanium content mesoporous silicas", *Chemical Communications.*, 4(2001)309-310.
- (4) S. Satoh, K. Susa, I. Matsuyama, "Sol-gel-derived binary silica glasses with high refractive index", *Journal of Non-Crystalline Solids* 146(1992)121-128.
- (5) M. Baba, M. Ichihara, R. A. Ganeev, M. Suzuki, H. Kuroda, M. Morita, D. Rau, T. Ishii, and M. Iwamura, "Direct observation of metal complex nanoparticles doped in sol-gel silica glasses using transmission electron microscopy", *Applied Physics Letters* **84**(2004)2394-2396.
- (6) N. Satynarayana, X. Xie, B. Rambabu, "Sol-Gel Synthesis and characterization of the $\text{Ag}_2\text{O-SiO}_2$ system", *Materials Science and Engineering. B*, 72(2000)7-12.
- (7) J. Costamagna, G. Ferraudi, J. Canales, J. Vargas, "Carbon dioxide activation by azamacrocyclic complexes", *Coordination Chemistry Reviews* 148 (1996) 221-248.
- (8) M. Grätzel, "Photoelectrochemical cells" *Nature* **414**, 338(2001).
- (9) A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature* **238**, 37 (1972).
- (10) K. Tennakone, G.R.R.A. Kumara, I.R.M. Kottegoda, K.G.U. Wijayantha and V.P.S. Perera, "A solid-state photovoltaic cell sensitized with a ruthenium bipyridyl complex", *Journal of Physics. D: Applied Physics* **31**, 1492(1998).
- (11) Y. Badr, M.G. Abd El-Wahed, M.A.Mahmoud, "Photocatalytic degradation of methyl red dye by silica nanoparticles" *Journal of Hazardous Materials* 154(2008)245-253.
- (12) C.J. Brinker and G.W. Scherer, "In Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", (Academic Press, Inc., 1990).
- (13) G. Ghrmann, H. Harder, "Optical spectra of di- and trivalent iron in corundum, the american mineralogist", 55(1970)98-105.

CAPÍTULO 5

COMPOSITES SÍLICE-TITANIA CON METALORGÁNICOS

5.1. INTRODUCCIÓN.

Como se ha discutido anteriormente en el Capítulo 4, la introducción en composites sílice-titania de compuestos de coordinación con azo-macrociclos como los tetrazo-macrociclos simples, porfirinas, ftalocianinas y hexaazociclofanos bifenantrolínicos se han estudiado clásicamente como agentes fotosensibilizadores y activadores electroinductores de CO_2 para la obtención de combustibles a partir del mismo, siendo una de las perspectivas más prometedoras del campo de la química con macrociclos (1), así como en sistemas semiconductores de partículas de titanio sensibilizadas con orgánicos para aplicaciones en células híbridas como la célula de titanio nanoestructurado sensibilizado con colorante o “célula de Grätzel” (1,2). Recordemos que estas células toman como base una matriz porosa de un óxido metálico resistente y barato, como TiO_2 o ZnO . Empleando partículas de óxido de unos 10 nanómetros de tamaño, se consigue un área interna gigantesca para realizar la conversión fotovoltaica. Dicha función corresponde a una molécula orgánica, un colorante que es el absorbedor de luz, se encuentra anclado en la superficie interna de la matriz y cuando se ilumina inyecta electrones al semiconductor. El circuito interno se completa con un líquido conductor que regenera el colorante oxidado. K. Tennakone et al. (3) utilizan como colorante una carboxilbipiridina de rutenio que modifica la fotoexcitación de la partícula en función del grupo X (Figura 4.1).

La utilización de estos colorantes en procesos fotocatalíticos depende de las condiciones de irradiación así como del pH. En este sentido, es de interés su utilización para la fotorreducción del agua y del CO_2 .

Z. Borowska y D. Mauzerall (4) colocan a esta actividad fotorreductora de metales de transición en el frontispicio de la aparición de la vida. Demuestran, que el ión ferroso a pH neutro fotorreduce el agua a hidrógeno, con un alto rendimiento cuántico, bajo la excitación con radiación ultravioleta cercano o ultravioleta C, obtenida mediante una lámpara Hg/Xe de 200 W emplazada en un reflector parabólico a 12 mm de la muestra, y filtrada de radiación IR mediante la interposición de un depósito de 5 cm de longitud de cuarzo lleno de disolución en agua del 1% de CuSO_4 recirculada desde un reservorio. Asimismo, se filtra la radiación inferior a 306 nm mediante un filtro de Pyrex. Este sistema también es capaz de reducir de forma eficiente CO_2 (iones bicarbonato) a formaldehído en condiciones de pH entre 5,5 y 7,8. Esto permite resolver una de las principales objeciones al modelo Oparin-Urey de origen de la vida, según la que la producción de aminoácidos y otros compuestos orgánicos, bajo una descarga eléctrica sobre el gas primigenio por reducción del carbono, decrece desde el estado de oxidación -4 (metano) al $+4$ (CO_2), siendo ya la capacidad insignificante con el CO_2 . Sin embargo, los modelos geoquímicos indican que aquella atmósfera primigenia contendría fundamentalmente CO_2 y no metano. Si el CO_2 fue la fuente primigenia fundamental del carbono en la atmósfera primigenia, la fotorreacción del ion ferroso pudo proveer del carbono reducido necesario para formar aminoácidos y otras moléculas biogénicas. Este sistema también podría ser el origen de los sistemas fotosintéticos.

5.1.1. Catalizadores en fase homogénea.

El potencial redox de la reducción monoelectrónica del CO_2 a CO_2^- es de $-2,10$ V frente a electrodo saturado de calomelanos (ECS). Esta reducción conduce, después de la dimerización, al ión oxalato en medio anhidro no protónico, lo que hace el proceso muy poco favorable. Por el contrario, la reducción multielectrónica en presencia de agentes donores es más favorable y la naturaleza de los productos obtenidos tienen una fuerte influencia sobre la accesibilidad termodinámica de las reacciones tales como las indicadas en la Figura 5.2 (5).

Figura 5.1. Complejo carbonilo bipiridina de rutenio (II).

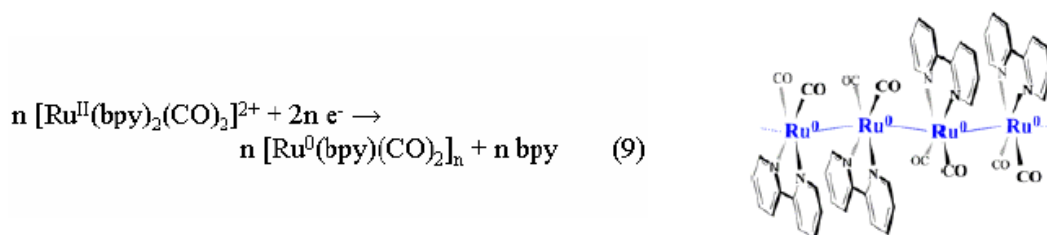


Figura 5.2. Potenciales redox de diferentes pares de reducción multielectrónica de CO_2 (pH=7, disolución acuosa frente a ECS).

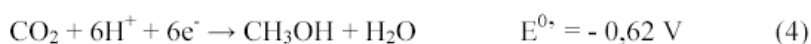
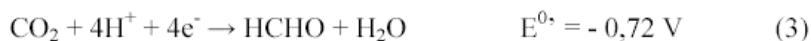
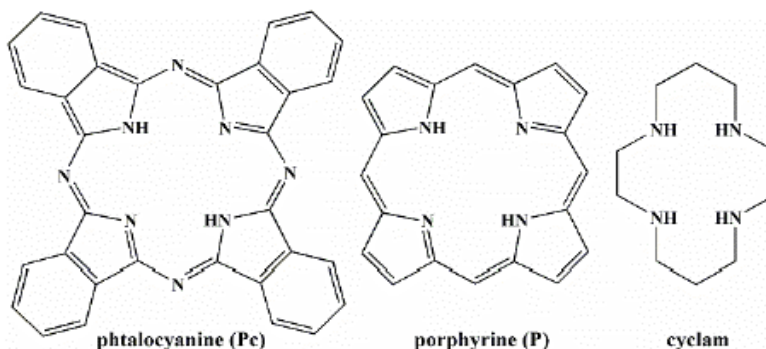


Figura 5.3. Poliazo-macrociclos.

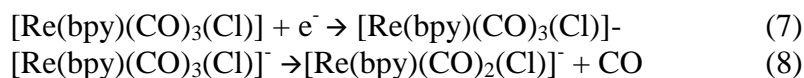


Las reducciones multielectrónicas de CO₂ están favorecidas en medio acuoso por la solvatación del CO₂ por el agua. Por otro lado, los datos termodinámicos de la Fig. 5.2 indican que la reducción de CO₂ está favorecida con relación a la reducción de protones (ec. 6 Fig. 5.2) en el caso de reducción por 6 y por 8 electrones (ec. 5 Fig. 5.2). Por lo tanto, un buen catalizador de la electrorreducción de CO₂ en medio acuoso o hidro-orgánico, debe ser selectivo de la reducción del CO₂ respecto de la de protones.

Los complejos metálicos son, a priori, buenos candidatos para la electrocatálisis. Su reducción se acompaña de la aparición de un sitio de coordinación vacante (debido a la descoordinación de un ligando lábil, por ejemplo) capaz de coordinar el CO₂ y así activar su reducción en el seno de la esfera de coordinación (catalizador de esfera interna). Un gran número de complejos han probado su actividad catalítica en la electrorreducción del CO₂. Se pueden clasificar en tres familias principales en función de la naturaleza del ligando: complejos con ligandos polipiridínicos, con ligandos macrocíclicos y otros tipos de complejos (complejos con ligandos fosfina, clusters...).

5.1.1.1 Complejos metálicos polipiridínicos.

Un ejemplo es el complejo de renio [Re(bpy)(CO)₃(Cl)] (bpy = 2,2'-bipiridina) que cataliza la reducción a CO a -1,5 V, frente ECS en DMF/H₂O=9/1 (DMF=N,N'-dimetilformamida) con un rendimiento eléctrico elevado (del orden del 98%) y un número de ciclos catalíticos importante (algunos centenares) sin pérdida significativa de actividad:



Otros, como los complejos [M(L)(Cp*)Cl]⁺ (M =Ir, Rh y L = bpy) conducen a la formación de HCOO⁻ e hidrógeno con rendimiento eléctrico del 50 y 16% en un medio hidro-orgánico H₂O/MeCN. Asimismo, los complejos [Ru(bpy)₂(CO)₂]²⁺ o [Ru(bpy)₂(CO)Cl]⁺ conducen a cantidades variables de CO, de HCOO⁻ y de hidrógeno. La especie activa es film de polímero por electropolimerización (Figura 5.1).

5.1.1.2. Complejos metálicos poliazomacroclícos.

En la Figura 5.3 se presentan ejemplos de poliazomacroclícos. Las porfirinas de paladio (II) o de plata (I) catalizan la electrorreducción del CO₂ a oxalato en un medio solvente no acuoso (diclorometano CH₂Cl₂), aunque la desmetalización desactiva rápidamente el catalizador.

La mayor parte de los electrocatalizadores conducen a productos de reducción de dos electrones, CO y HCOO⁻. Para ser eficaz, el catalizador molecular utilizado debe disponer de un sitio de coordinación vacante a fin de coordinar el CO₂ en el ciclo catalítico. En la mayor parte de los casos, el sitio vacante se obtiene por la salida de un ligando inducido por la reducción del catalizador (catalizador de esfera interna). La reducción monoelectrónica del CO₂ (catálisis de esfera externa) conduciendo al oxalato, no se observa en general más que en

medio anhidro. En medio hidro-orgánico o acuoso, la reducción de los protones entra en concurrencia con la reducción de CO_2 . No obstante, la presencia de protones es necesaria para formar los enlaces C-H para generar hidrocarburos, producidos en la reducción de más de dos electrones. Estos dos procesos son difíciles de conciliar, lo que explica la dificultad de realizar la reducción del CO_2 de más de dos electrones en medio hidro-orgánico o acuoso. Los productos de la reducción del CO_2 resultantes de una reducción superior a dos electrones se producen raramente. Para el complejo $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{bpy})\text{CO}]^{2+}$, los bajos grados de oxidación de este complejo son estables en razón de las propiedades de “reservorios de electrones” de los ligandos bpy y terpy.

5.1.1.3. Fotorreducción con complejos en fase homogénea.

Se han utilizado fotocatalizadores en fase homogénea para la fotorreducción del CO_2 . J. Grodkowski (6) la realiza utilizando un complejo de cobalto con corinas (B_{12}), que reduce el CO_2 a CO, H_2 y ácido fórmico en disolución acetonitrilo/metanol, conteniendo p-terfenil como fotosensibilizador y trietilamina como agente de temple de la reducción, irradiados con luz de 300 nm. La velocidad de producción es considerablemente más alta con las tres corinas (hidroxicobalamina, cianocobalamina, y cobinamida) que con cobalto tetra-m-porfirina. En todos los casos, la reducción es vía especies formadas en la reducción de un electrón del complejo de Co(I). Estudios radiolíticos del complejo de Co(I) con hidroxicobalamina en disolución acuosa indican, que el complejo reacciona rápidamente con los electrones solvatados y más despacio [$k = (1.2 \pm 0.3) \times 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$] con CO_2^- para dar diferentes productos. La reducción inicial produciría un hidruro por protonación de una corina de Co(0) (HCoB_{12})⁻. El producto de reacción con CO_2^- se sugiere que es el aducto $(\text{CO}_2\text{CoB}_{12})^{2-}$ o su forma protonada $(\text{HO}_2\text{CCoB}_{12})^-$, idéntico al aducto formado por reacción de CO_2 con la fotorreducida corina de Co(I), que produce CO. El H_2 se forma por reacción del hidruro con un protón.

T. Dhanasekaran et al (7), estudian la fotorreducción de CO_2 con porfirinas de cobalto y hierro como mediadores de transferencia de electrones, sensibilizadas con p-terfenilos en disolución homogénea en acetonitrilo o dimetilformamida, conteniendo trietilamina como agente de temple de la reducción. Las metaloporfirinas $\text{M}^{\text{III}}\text{P}$ $\text{M}^{\text{II}}\text{P}$ se reducen por fotólisis de forma eficiente a las especies Fe^0P y Co^0P , que son las activas en la reducción de CO_2 a través de una transferencia intramolecular de electrones desde un enlace axial de la trietilamina. Sin embargo, la trietilamina no se enlaza con los complejos del metal reducidos y el rendimiento cuántico es muy inferior en las etapas subsecuentes de reducción. La adición del p-terfenilo (TP) como sensibilizador, que es fotorreducido por la trietilamina para formar el anión TP^- , tiene suficiente potencial negativo de reducción para reducir el CO_2 a CO que aumenta en más de un orden de magnitud.

5.1.2. Fotocatálisis heterogénea.

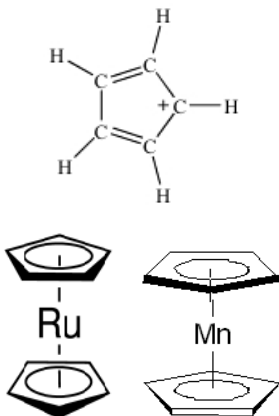
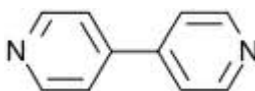
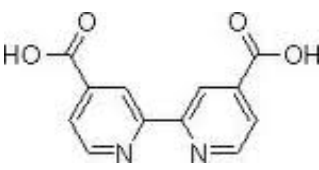
Con la fotocatálisis heterogénea con catalizadores sólidos se ha desarrollado la fotorreducción del CO_2 . I. Hsiang et al. (8), estudian la fotorreducción de CO_2 a metanol utilizando un fotorreactor con 120 fibras recubiertas con una película de Cu/TiO_2 obtenida por *deep coating*. Las fibras transmiten y esparcen de forma uniforme la radiación de la lámpara de mercurio utilizando la radiación de 365 nm (16 W/cm^2 de intensidad). El fotocatalizador de band gap de 3,3 eV muestra un aumento del mismo con la adición de cobre al sistema, asociado con la formación de clusters Cu_2O .

K. Yoshiumi et al. (9,10), estudian la fotorreducción de CO_2 a CH_4 utilizando ZrO_2 mediante espectroscopia IR. Aparecen dos especies definidas en la superficie del catalizador, una de ellas descompone en CO a 623K, la otra, que no descompone hasta los 673K produciendo un residuo carbonoso, se asocia con ion acetato. Los estudios EPR indican la fotoexcitación de CO_2 a CO_2^- y la interacción con CH_4 en la oscuridad.

Haruka et al (11), estudian la fotorreducción de CO_2 a CO utilizando H_2 sobre MgO. Los estudios de espectroscopia IR indican la formación en la superficie del ion formiato a partir del CO_2 adsorbido. El formiato no descompone generando el CO sino que reacciona con otra molécula de CO_2 para producirlo.

De acuerdo con los datos anteriores, en este capítulo se pretende estudiar la capacidad fotocatalítica de composites de TiO_2 o SiO_2 con metales de transición tales como Ru, Cu y Mn sensibilizados/acomplejados con los ciclopentadienilo, bipyridina y ácidos bipyridilo-4,4'-dicarboxílico de la Figura 5.4.

Figura 5.4. Sensibilizadores utilizados.

 <p>The image shows the chemical structure of a cyclopentadienyl ligand (a five-membered ring with two double bonds and a positive charge on one carbon) coordinated to a Ruthenium (Ru) and a Manganese (Mn) metal center. The Ru complex is shown with two cyclopentadienyl ligands, and the Mn complex is shown with one cyclopentadienyl ligand and one cyclopentadienylidene ligand.</p>	 <p>The image shows the chemical structure of bipyridine, which consists of two pyridine rings connected by a single bond between their 2-positions.</p>	 <p>The image shows the chemical structure of 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid, which consists of two pyridine rings connected by a single bond between their 2-positions, with carboxylic acid groups (-COOH) attached to the 4-positions of each ring.</p>
<p>CICLOPENTADIENILO (METALOCENOS)</p>	<p>BIPIRIDINA</p>	<p>ACIDO 2,2'-BIPIRIDINA- 4,4'-DICARBOXÍLICO</p>

5.2. COMPOSITES SIMPLES DE SILICIO O TITANIO SENSIBILIZADOS CON METALORGÁNICOS.

Se prepararon tres series de composites:

- a) Ciclopentadienilos de Ru(II) o Mn(II) (rutenoceno y manganoceno) con TiO₂ o SiO₂.
- b) Bipyridinas de Ru o Mn con TiO₂ o SiO₂.
- c) Carboxilpiridinas de Ru o Mn con TiO₂ o SiO₂.

5.2.1 Ciclopentadienilos de Ru o Mn con TiO₂ o SiO₂.

La composición molar de estos composites fue:

S:0,1 Metaloceno:1acac:100EtOH:H₂O:0,05H⁺, con S=TiO₂ o SiO₂.

Los materiales de partida fueron: el rutenoceno y el manganoceno respectivamente, así como el isopropóxido de titanio o el tetraetilortosilicato (TEOS) según el caso, todos suministrados por Aldrich S.A. La acetilacetona, el etanol absoluto y el ácido nítrico fueron suministrados por Panreac S.A. En la Figura 5.5 se presenta el diagrama de flujo de la preparación del composite, en la Figura 5.6 su micrografía óptica con lupa binocular (x40), en la Figura 5.7 la espectroscopia UV-Vis-NIR y en la Figura 5.8 las curvas de fotodegradación con Naranja II de los composites con Ciclopentadienilo. En la Tabla 5.I. se presentan los datos de band-gap y parámetros de la cinética de Langmuir-Hinshelwood de la fotodegradación de Naranja II.

Los materiales secos muestran un aspecto vítreo en el caso del manganoceno, con color verdoso y particulado más fino en el caso del titanio y naranja-marrón en el caso del silicio. Los composites de rutenoceno se presentan en forma de microtabletas marrón claro en el caso del titanio, y marrón oscuro y aspecto vítreo, con menor tamaño de partícula en el caso del silicio (Fig. 5.6).

Los espectros UV-Vis-NIR de la Figura 5.7 indican dos tipos de espectros muy distintos para manganeso y rutenio. Los espectros de los composites con rutenio presentan una banda de transferencia de carga, asociada a la transferencia M⁴⁺-O²⁻, centrada a 280 y 290 nm para Si y Ti respectivamente, así como una alta absorción en todo el intervalo Vis-NIR. En el caso del manganeso, junto a la banda de transferencia de carga M⁴⁺-O²⁻, centrada en 290 nm tanto en silicio como en titanio, aparece otra banda asociada a manganeso, ya en el visible, a 370 y 390 nm para Si y Ti respectivamente. El band gap asociado a la absorción umbral de la banda UV es, para los composites de rutenio, de 3,5 y 3,1 eV para Si y Ti respectivamente. El band gap asociado a esta banda de transferencia en el UV para los composites de manganeso es de 3 eV y el asociado a la absorción en el visible de 2,4 y 2,6 eV para Si y Ti respectivamente (Tabla 5.I).

Tabla 5.I. Band-gap y parámetros de la cinética de Langmuir-Hinshelwood de la fotodegradación de Naranja II.

Ligando	Muestras	Eg (eV) UV	Eg (eV) Vis	t _{1/2} (min)	R ²
Ciclopentadienilo	Si-Ru-Ciclop	3,5	-	153	0,9943
	Si-Mn-Ciclop	3,0	2,4	58	0,9981
	Ti-Ru-Ciclop	3,1	-	22	0,9956
	Ti-Mn-Ciclop	3,0	2,6	32	0,9866
	Anatasa	3,0	-	45	0,9973

Los resultados del ensayo de fotodegradación con Naranja II de la Tabla 5.I y la Figura 5.8, indican una buena correlación de la curva de fotodegradación con el modelo de Langmuir-Hinshelwood con todos los coeficientes de regresión superiores a 0,99. Los composites de titanio presentan capacidades de fotodegradación altas, superando a la anatasa de referencia. En el caso del silicio, es de notar la alta capacidad relativa del manganeso con tiempos de vida media del nivel de la anatasa.

Figura 5.5. Diagrama de flujo de la preparación del composite.

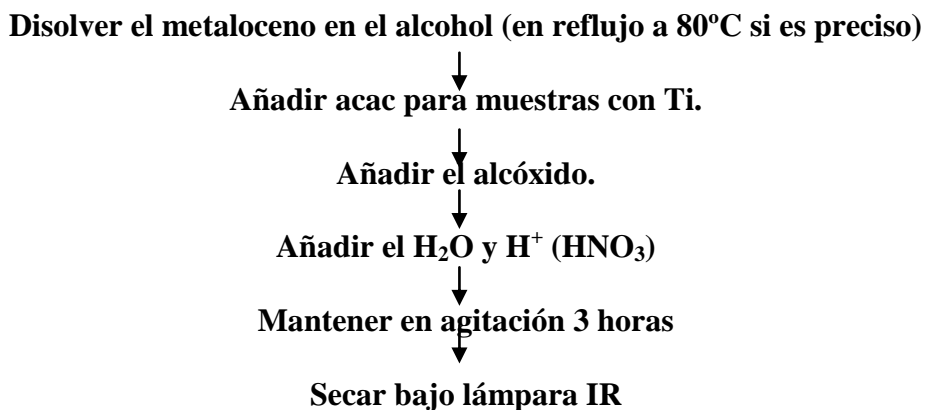


Figura 5.6. Micrografía óptica con lupa binocular (x40) de los composites indicados.

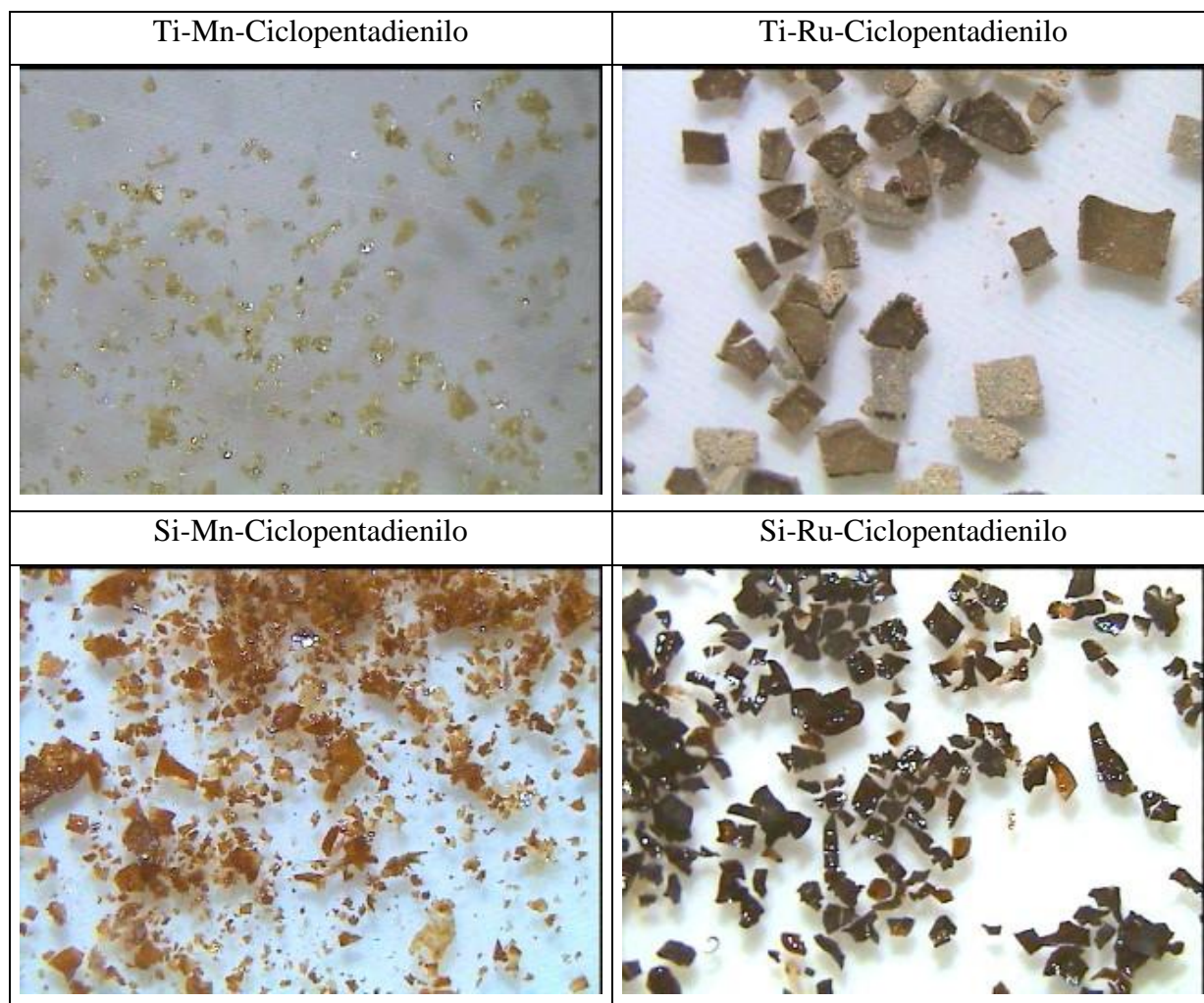


Figura 5.7. Espectroscopia UV-Vis-NIR de los composites ciclopentadienilo.

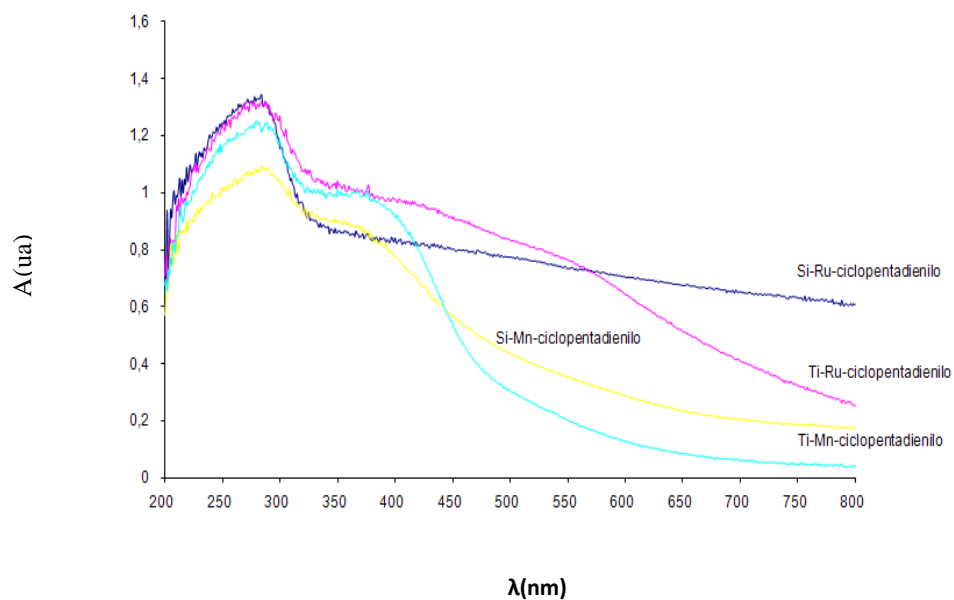
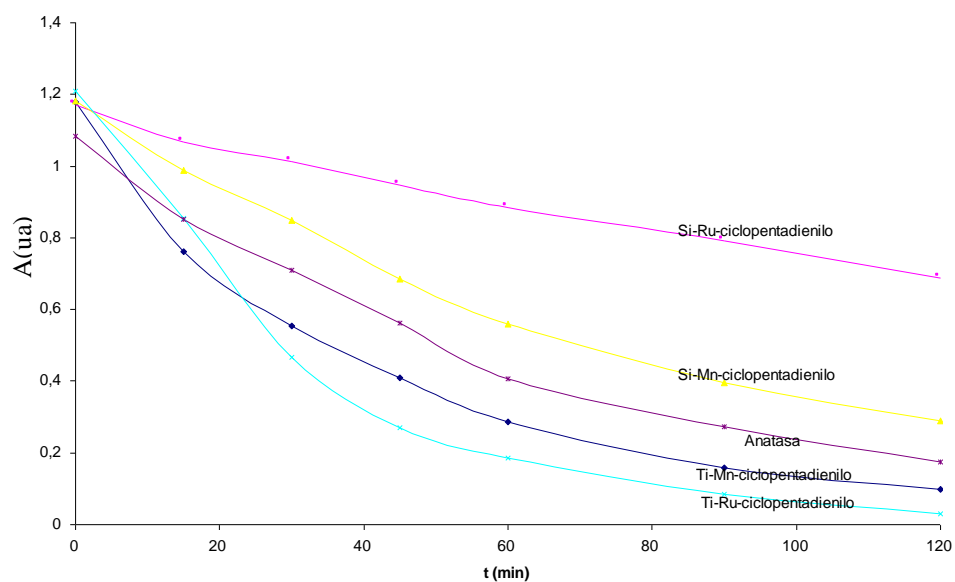


Figura 5.8. Curvas de fotodegradación de Naranja II de los composites con Ciclopentadienilo.



5.2.2. Bipyridinas de Ru o Mn con TiO₂ o SiO₂.

La composición molar de estos composites fue:

S:0,1P:1 acac:0,2 Byp:100EtOH:H₂O:0,05H⁺
con S=TiO₂ o SiO₂, P= RuCl₃ o Mn(NO₃)₂4H₂O.

Los materiales de partida fueron: RuCl₃ o Mn(NO₃)₂, bipyridina, isopropóxido de titanio o tetraetilortosilicato (TEOS), todos suministrados por Aldrich S.A, así como acetilacetona, etanol absoluto y ácido nítrico de Panreac S.A. En la Figura 5.9. se presenta el diagrama de flujo de la preparación del composite, en la Figura 5.10. su micrografía óptica con lupa binocular (x40), en la Figura 5.11. la espectroscopia UV-Vis-NIR por reflectancia difusa y en la Figura 5.12. las curvas de fotodegradación con Naranja II de los composites con bipyridina. En la Tabla 5.II. se presentan los datos de band-gap y parámetros de la cinética de Langmuir-Hinshelwood de la fotodegradación de Naranja II.

Las micrografías ópticas de los materiales secos indican un aspecto vítreo de color marrón oscuro en el caso del rutenio y anaranjado en el del manganeso, con un tamaño de partícula mayor en el caso del rutenio respecto del manganeso y del silicio respecto del titanio (Figura 5.10).

Los espectros UV-Vis-NIR de la Figura 5.11 indican, como en el caso de los metalocenos, dos tipos de espectros muy diferentes en función del dopante metálico. Los espectros de los composites con rutenio presentan una banda de transferencia de carga centrada a 300 nm tanto para Si como Ti, asociada a la transferencia M⁴⁺-O²⁻ y una alta absorción en todo el intervalo Vis-NIR. En el caso del manganeso, junto a la banda de transferencia de carga M⁴⁺-O²⁻, centrada en 280 y 270 nm para Si y Ti respectivamente, aparece otra banda asociada a manganeso(II), ya en el visible, a 375 y 380 nm para Si y Ti respectivamente. El band gap asociado a la absorción umbral de la banda UV es, para los composites de rutenio, 4,1 eV tanto para Si como Ti. El asociado a esta banda de transferencia en el UV para los composites de manganeso es de 3,8 eV y el band gap asociado a la absorción en el visible de 2,5 y 2,2 eV para Si y Ti respectivamente, todos indicados en la Tabla 5.II.

Los resultados del ensayo de fotodegradación con Naranja II de la Tabla 5.II y la Figura 5.12 sólo se presentan para manganeso; las muestras Si-Ru y Ti-Ru con Bipyridina no se ensayaron en fotodegradación, porque el material se disuelve en agua, obteniéndose una disolución de color negro-verdosa que impide el seguimiento del ensayo. Estos resultados indican una buena correlación de la curva de fotodegradación según el modelo de Langmuir-Hinshelwood con todos los coeficientes de regresión superiores a 0,99. El composite de titanio-manganeso presenta alta capacidad de fotodegradación, superando a la anatasa de referencia. En el caso del silicio-manganeso los tiempos de vida media casi triplican a los de la anatasa.

Tabla 5.II. Band-gap y parámetros de la cinética de Langmuir-Hinshelwood de la fotodegradación de Naranja II.

Ligando	Muestras	Eg (eV) UV	Eg (eV) Vis	t _{1/2} (min)	R ²
2-2'-Bipiridina	Si-Mn-Bip	3,8	2,5	115	0,9954
	Ti-Mn-Bip	3,8	2,2	17	0,9983
	Si-Ru-Bip	4,1	-	-	-
	Ti-Ru-Bip	4,1	-	-	-
	Anatasa	3,0	-	45	0,9973

Figura 5.9. Diagrama de flujo de la preparación del composite.

Disolver la sal metálica en el alcohol (en reflujo a 80°C si es preciso)

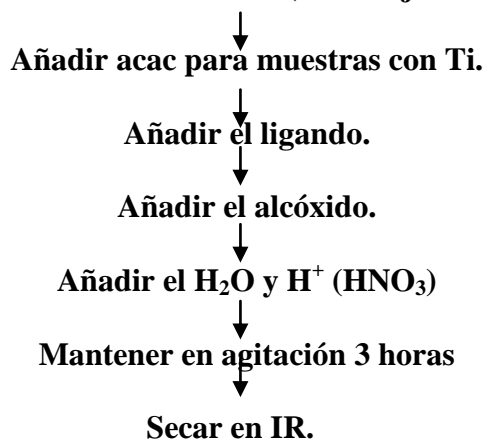


Figura 5.10. Micrografía óptica con lupa binocular (x40) de los composites indicados.

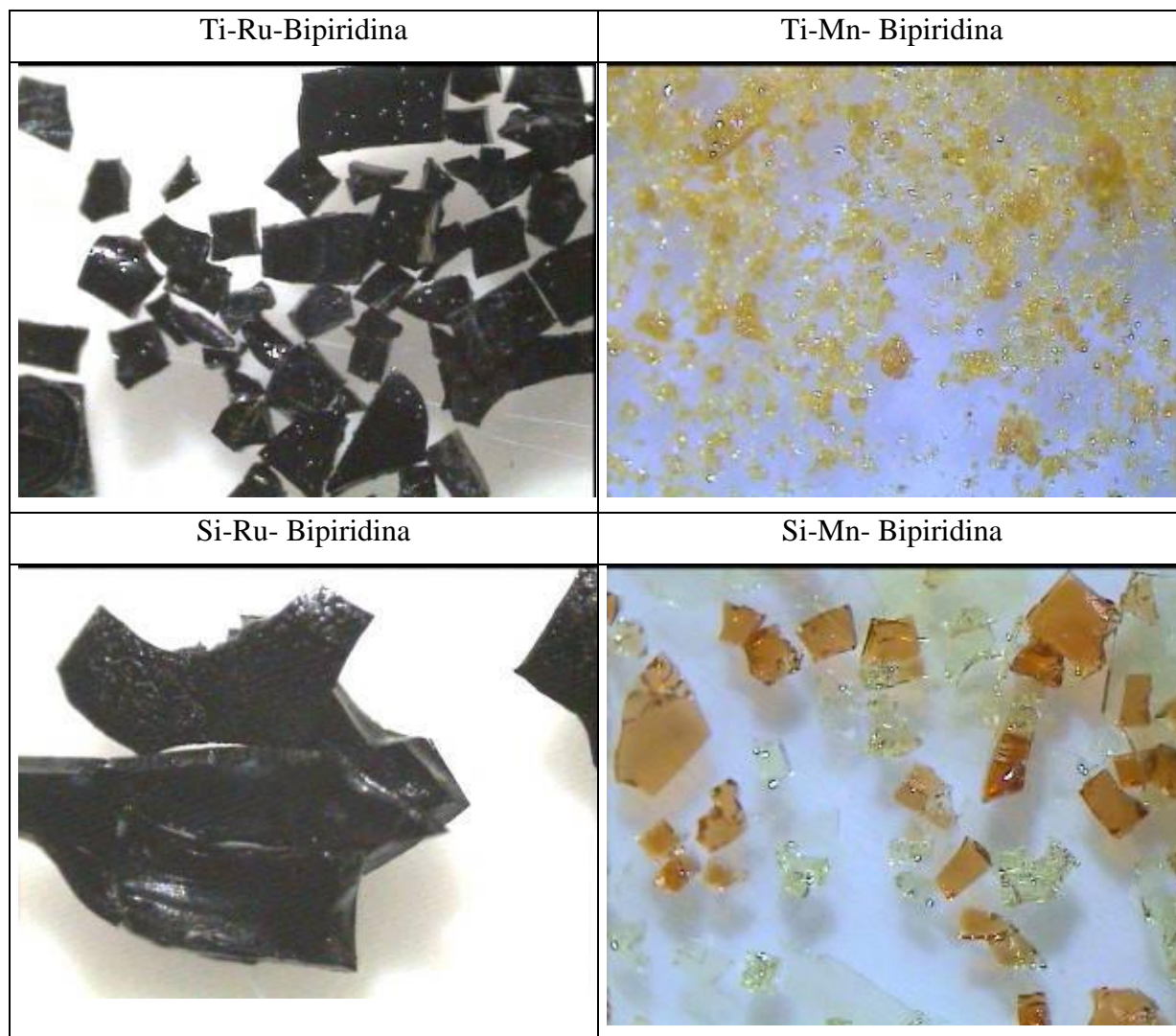


Figura 5.11. Espectroscopia UV-Vis-NIR de los composites Bipiridina.

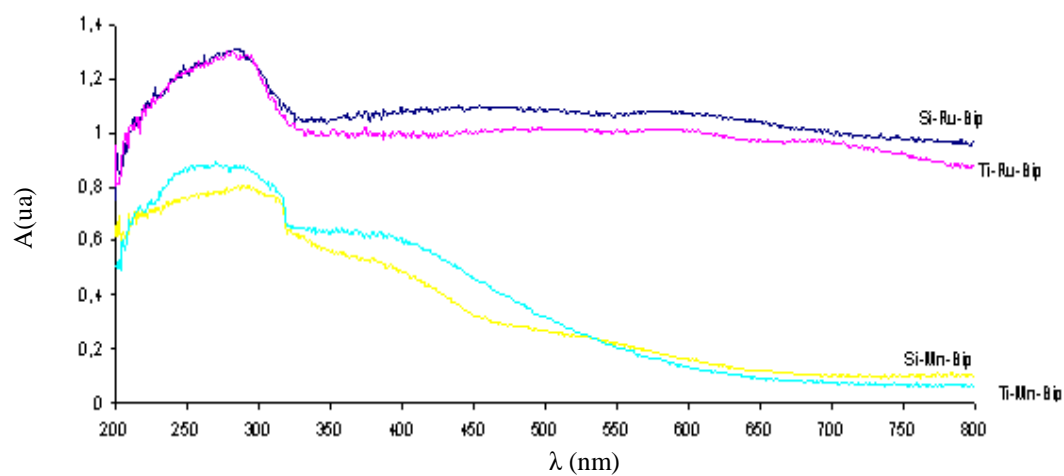
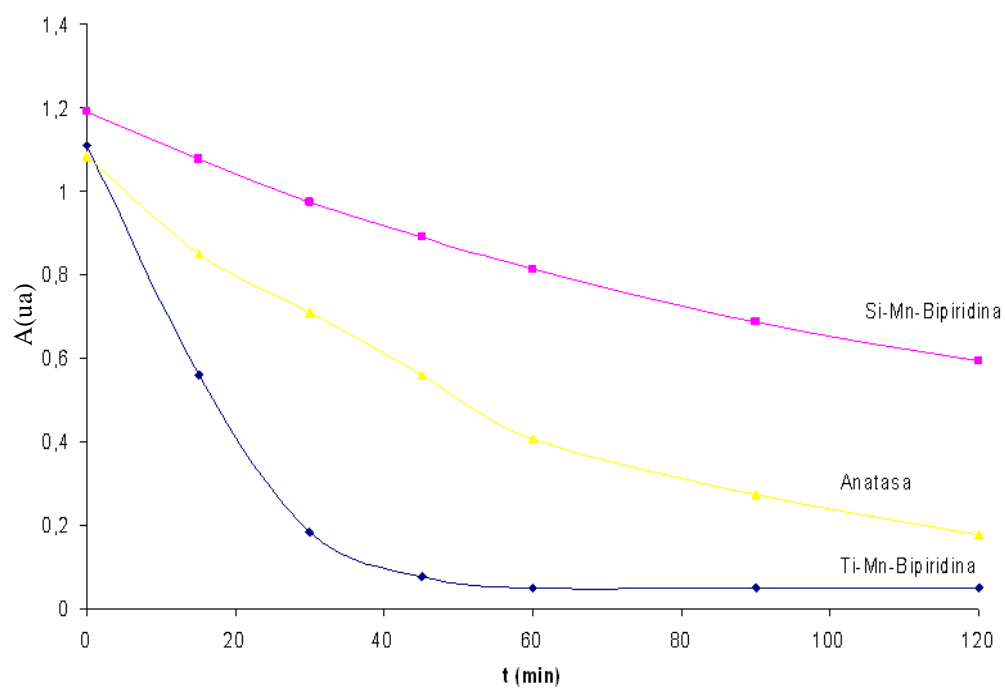


Figura 5.12. Curvas de fotodegradación con Naranja II de los composites con Bipiridina.



5.2.3. Carboxilpiridinas de Cu o Mn con TiO₂ o SiO₂.

Dada la inestabilidad de los composites con rutenio, que además no presentan una banda de sensibilización definida en el visible, se substituyó en este caso el Ru por Cu. La composición molar de estos composites fue:



con S=TiO₂ o SiO₂, P= CuCl o Mn(NO₃)₂·4H₂O, Carboxilpir4 = ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico.

Los materiales de partida fueron CuCl o Mn(NO₃)₂, isopropóxido de titanio o tetraetilortosilicato (TEOS) según el caso, todos suministrados por Aldrich S.A, así como acetilacetona, etanol absoluto y ácido nítrico de Panreac S.A. El diagrama de flujo de la preparación del composite es el mismo que en las bipiridinas (Figura 5.9). En la Figura 5.13 se presenta la micrografía óptica con lupa binocular (x40) de los composites indicados, en la Figura 5.14 la espectroscopia UV-Vis-NIR y en la Figura 5.15 las curvas de fotodegradación con Naranja II de los composites con ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico. En la Tabla 5.III se presentan los datos de band-gap y parámetros de la cinética de Langmuir-Hinshelwood de la fotodegradación de Naranja II.

Los materiales secos presentan un aspecto vítreo con color verde en el caso del cobre y amarillo anaranjado en el del manganeso. El tamaño de las partículas es mayor en el caso del silicio respecto del titanio y los materiales son homogéneos en el caso de cobre pero no en el caso del manganeso, con particulados vítreos incoloros o zonas incoloras en la partícula (Figura 5.13).

Los espectros UV-Vis-NIR de la Figura 5.14 indican, como en los casos anteriores, dos tipos de espectros distintos en función del dopante metálico. Los espectros de los composites con cobre presentan una banda de transferencia de carga centrada a 300 y 290 nm para Si y Ti respectivamente, asociada a la transferencia M⁴⁺-O²⁻, y dos bandas asociadas a transiciones d-d de Cu(II) a 410 y 720 nm en el caso de Si, y a 400 y 700 nm en el caso de Ti. Además para Si aparece una banda poco intensa a 350 nm. En el caso del manganeso, junto a la banda de transferencia de carga M⁴⁺-O²⁻, centrada en 325 y 270 nm para Si y Ti respectivamente, aparece otra banda, ya en el visible, a 375 y 380 nm para Si y Ti respectivamente. El band gap asociado a la absorción umbral de la banda UV es, para los composites de cobre, de 3,1 y 2,8 eV para Si y Ti respectivamente. El asociado a esta banda de transferencia en el UV para los composites de manganeso es de 3,3 y 2,7 eV para Si y Ti respectivamente y el band gap asociado a la absorción en el visible de 2,3 y 2,6 eV para Si y Ti respectivamente, todos indicados en la Tabla 5.III.

Tabla 5.III. Band-gap y parámetros de la cinética de Langmuir-Hinshelwood de la fotodegradación de Naranja II.

Ligando	Muestras	Eg (eV) UV	Eg(eV) Vis	t _{1/2} (min)	R ²
ácido 2-2'-bipiridina-3-3' dicarboxílico	Si-Mn-Carboxilpir	3,3	2,3	177	0,9970
	Ti-Mn-Carboxilpir	2,7	2,6	24	0,9961
	Si-Cu-Carboxilpir	3,1	2,2	153	0,9886
	Ti-Cu-Carboxilpir	2,8	2,4	153	0,8823
	Anatasa	3,0		45	0,9973

Figura 5.13. Micrografía óptica con lupa binocular (x40) de los composites indicados.

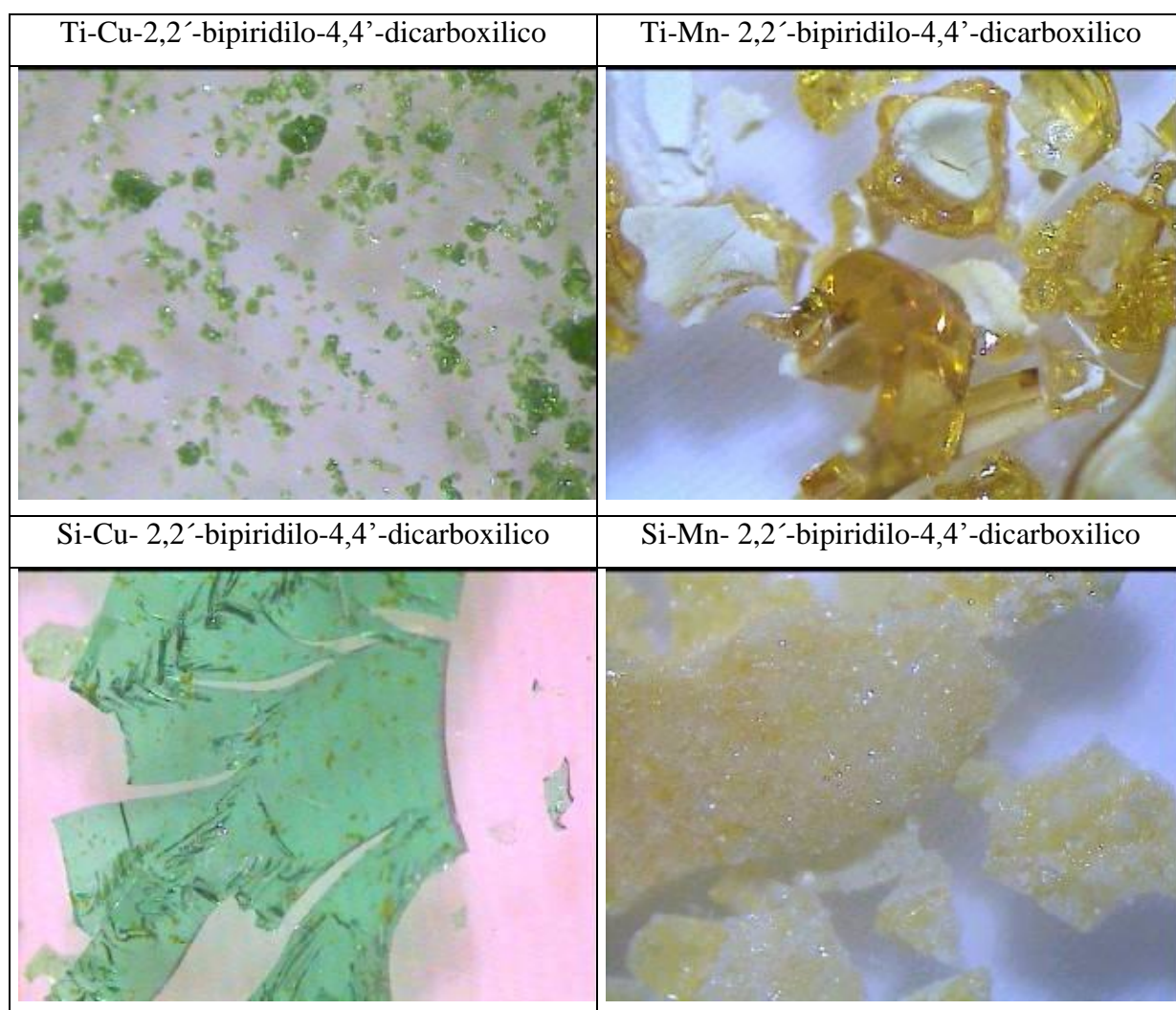


Figura 5.14. Espectroscopia UV-Vis-NIR de los composites 2,2'-bipiridilo-4,4'-dicarboxílico.

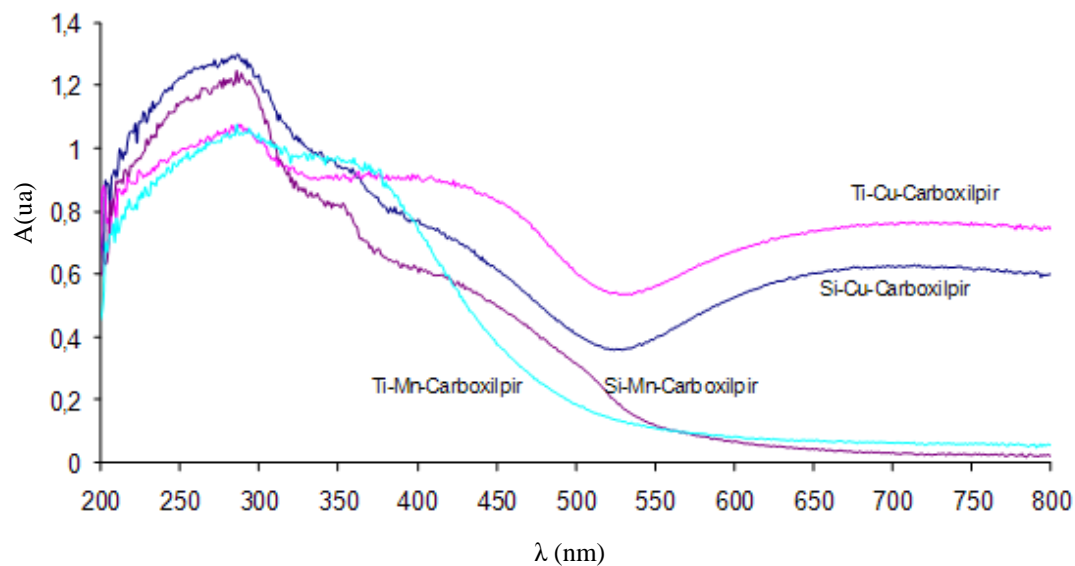
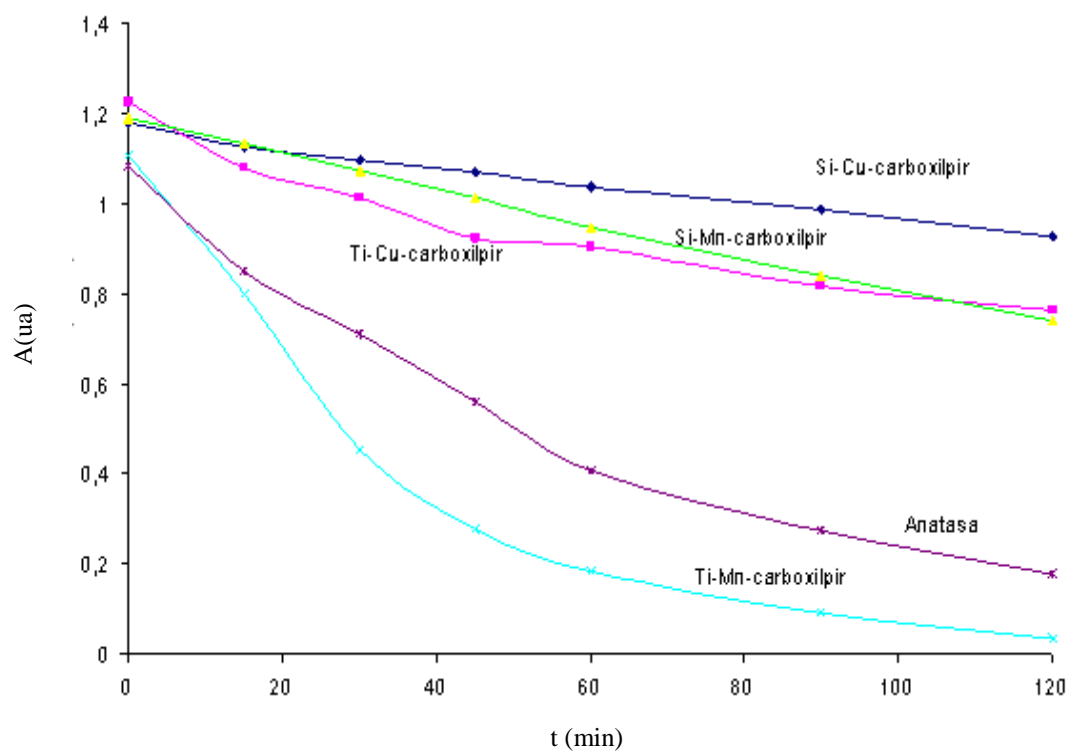


Figura 5.15. Curvas de fotodegradación con Naranja II de los composites con 2,2'-bipiridilo-4,4'-dicarboxílico.

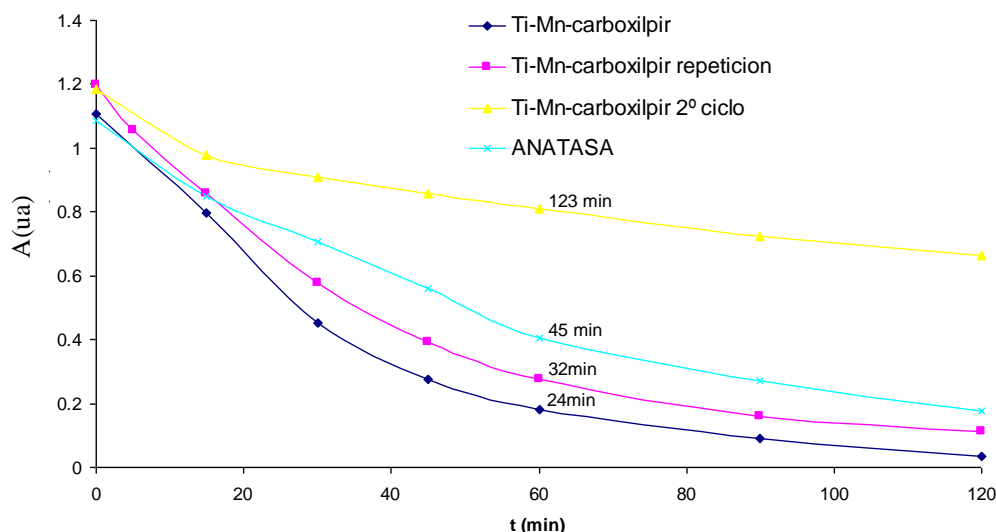


Los resultados del ensayo de fotodegradación con Naranja II de la Tabla 5.III y la Figura 5.15, indican una buena correlación de la curva de fotodegradación con el modelo de Langmuir-Hinshelwood con todos los coeficientes de regresión superiores a 0,99 salvo en Ti-Cu. El composite de titanio-manganeso presenta alta capacidad de fotodegradación con tiempo de vida media de 24 min, superando a la anatasa de referencia. En el caso del silicio-Cu y del Ti-Cu, los tiempos de vida media triplican a los de la anatasa.

En definitiva, los resultados obtenidos en composites Si o Ti con los tres metales y ligandos anteriores, indican un buen comportamiento en la fotodegradación para el manganeso-titanio, que siempre presenta una banda de absorción centrada en torno 370-420 nm que sensibiliza el proceso fotocatalítico. En el caso del rutenio se produce una absorción en todo el intervalo visible, y en el caso de titanio-rutenoceno se obtienen buenos resultados en fotodegradación. En los composites con bipyridina, al emplear el cloruro de rutenio (III) el composite es inestable y se disuelve parcialmente. En el caso del cobre utilizado con ácido 2,2'-bipyridina-4,4'-dicarboxílico, este presenta una banda de sensibilización en el visible en torno a 400 nm, pero no se aprecia un aumento de la capacidad fotocatalítica del material.

El composite titanio-manganeso-carboxilpiridina se estudió tanto en reproducibilidad como en posteriores ciclos de fotodegradación con el material recuperado sin regeneración. En la Figura 5.16 se presentan los resultados obtenidos en la repetición de la síntesis y con el material reciclado, con indicación del periodo de semivida evaluado según el modelo cinético de Langmuir- Hinshelwood. Se observa que, si bien el material reproduce la capacidad fotocatalítica manteniéndose más activo que la anatasa de referencia, en el ciclado el periodo de semivida triplica al de anatasa virgen.

Figura 5.16. Curvas de fotodegradación con el composite titanio-manganeso-carboxilpiridina obtenidos en la repetición de la síntesis y con el material reciclado, con indicación del periodo de semivida $t_{1/2}$ (min) evaluado según modelo Langmuir- Hinshelwood.



En la Figura 5.17 se comparan las fotografías con lupa binocular (x40) y micrografías SEM del material virgen y el recuperado por sedimentación tras ser secado bajo lámpara IR sobre un porta de microscopía. En la Figura 5.18 se presenta el mapa de composiciones EDX de las mismas muestras. El material después de irradiado queda apelmazado y las micropartículas más o menos esféricas de entre 1-3 μm observables en la micrografía SEM del material virgen ya no se observan, en su lugar aparecen microtabletas por agregación en el secado.

Asimismo, los mapas de composición EDX, aunque indican una buena homogeneización del Mn en ambas muestras, en el caso de la muestra irradiada recuperada, se detecta Na y P procedente del tampón utilizado en el ensayo de fotodegradación que probablemente afecta a la superficie fotocatalizadora, inhibiendo su actividad, por lo que se hace necesario un tratamiento de regeneración por lavado del material.

Figura 5.17. Fotografías con lupa binocular (x40) y micrografías SEM del material virgen y el recuperado por sedimentación tras ser secado bajo lámpara IR sobre un porta de microscopía.

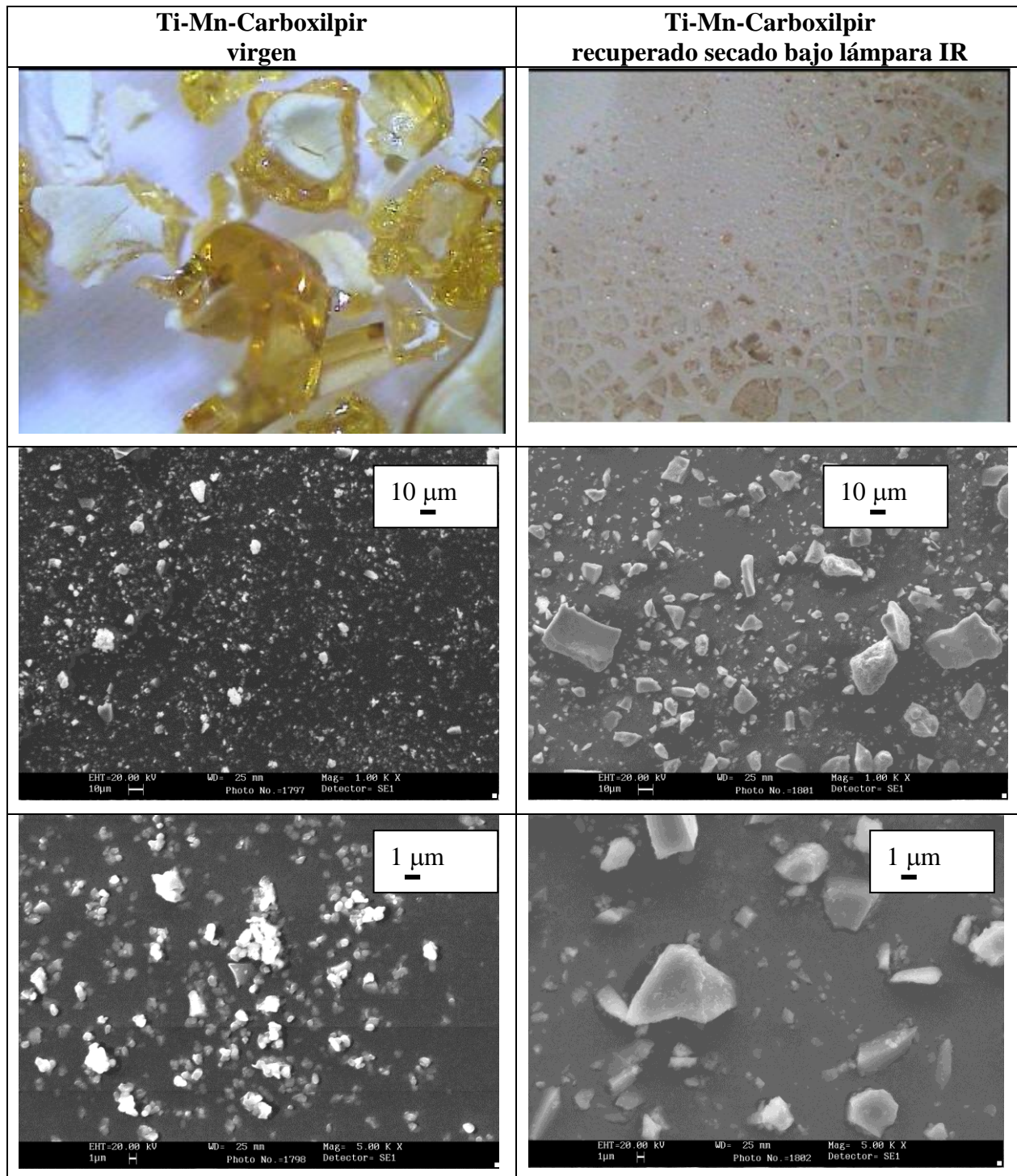
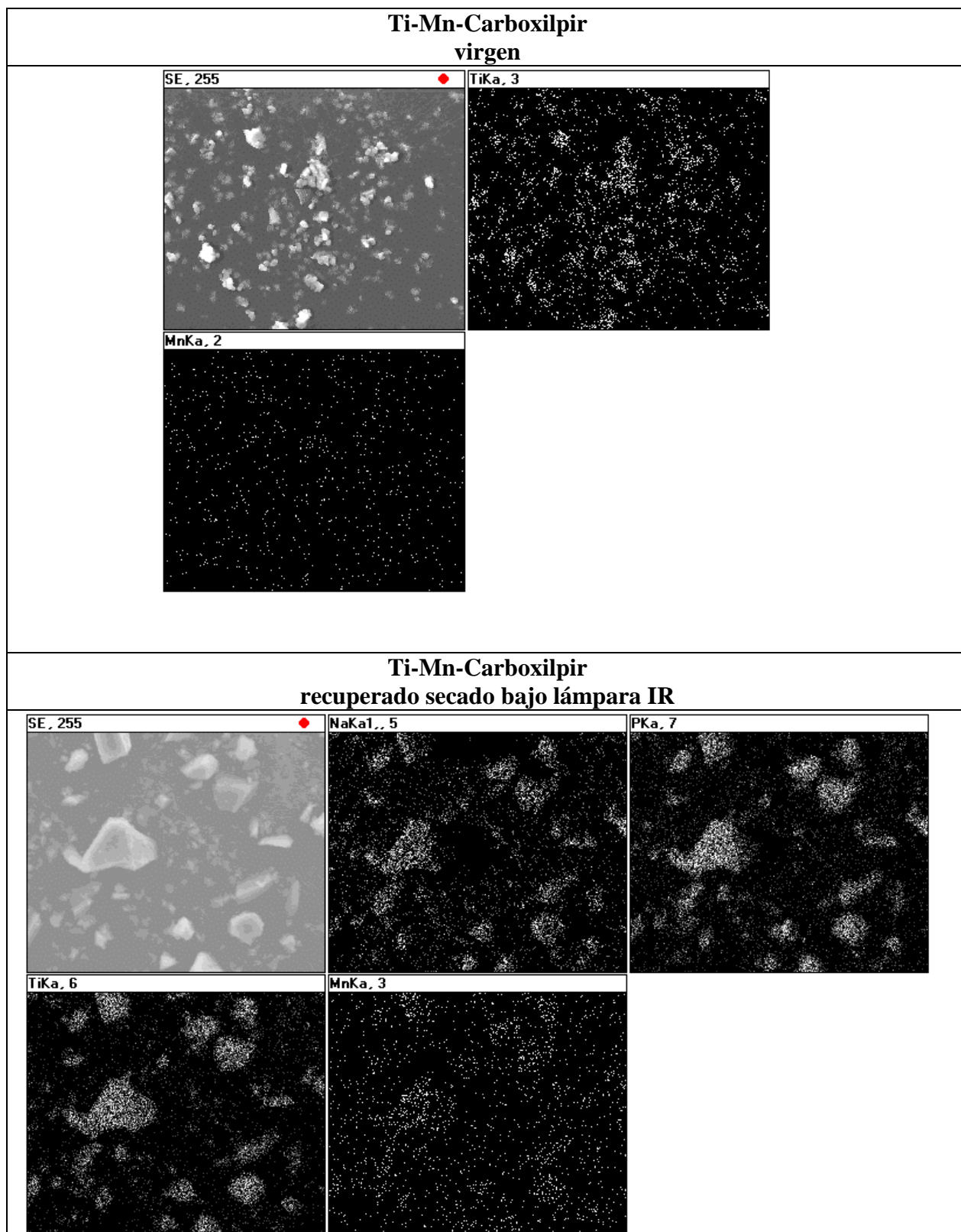


Figura 5.18. Mapa de composición EDX del material virgen y el recuperado por sedimentación tras ser secado bajo lámpara IR sobre un porta de microscopía.



5.3. COMPOSITES BINARIOS DE SILICIO-TITANIO SENSIBILIZADOS CON METALORGÁNICOS.

A partir de los resultados anteriores, atendiendo a la capacidad fotocatalítica y a criterios de simplicidad de composición, se estudiaron composites binarios de silicio-titanio sensibilizados con sales metálicas de Mn y Cu y ligandos orgánicos ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico y bipiridina.

Se prepararon las muestras:

Si/Ti-Mn-bip:

0,5Ti:0,5acac:0,5Si:0,1Mn(NO₃)₂.4H₂O:0,2byp:100EtOH:H₂O:0,05H⁺.

Si/Ti-Mn-carboxilpir:

0,5Ti:0,5acac:0,5Si:0,1Mn(NO₃)₂.4H₂O:0,2carboxilpir4:100EtOH:H₂O:0,05H⁺

Si/Ti-Cu-bip:

0,5Ti:0,5acac:0,5Si:0,1CuCl:0,2byp:100EtOH:H₂O:0,05H⁺

Si/Ti-Cu-carboxilpir:

0,5Ti:0,5acac:0,5Si:0,1CuCl:0,2carboxilpir4:100EtOH:H₂O:0,05H⁺

En la preparación de las muestras se siguió la misma ruta que para los composites simples indicada en la Figura 5.9, siendo los precursores los mismos utilizados en la síntesis simple. En la Figura 5.19 se presentan las micrografías ópticas con lupa binocular (x40) y en la Figura 5.20 las curvas de fotodegradación con Naranja II de los composites. En la Tabla 5.IV se presentan los parámetros de la cinética de Langmuir-Hinshelwood de la fotodegradación de Naranja II. Todos los composites aparecen homogéneos y de aspecto vítreo en el visionado con lupa binocular: de color amarillo anaranjado en el caso de Mn, de color azul en el caso de Cu-bip y verde en el Cu-carboxilpir.

Los resultados del ensayo de fotodegradación con Naranja II analizados mediante el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood de la Tabla 5.IV y Figura 5.20, indican un buen comportamiento de las muestras con Mn, con valores de periodo de semivida inferiores a la anatasa de referencia. Sin embargo, no son mejores que los obtenidos con los composites simples de titanio (Ti-Mn-bip $t_{1/2}$ =17 min en Tabla 5.II y Ti-Mn-carboxilpir $t_{1/2}$ =24 en Tabla 5.III), por lo que la complejidad de los composites binarios los hace descartables frente a los simples.

Tabla 5.IV. Parámetros de la cinética de Langmuir-Hinshelwood de la fotodegradación de Naranja II.

Muestra	$t_{1/2}$	R^2
Si/Ti-Mn-bip	15,3	0,9912
Si/Ti-Mn-carboxilpir	34,3	0,9965
Si/Ti-Cu-bip	265,4	0,9876
Si/Ti-Cu-carboxilpir	182,0	0,9902
Anatasa	45	0,9973

Figura 5.19. Micrografías ópticas con lupa binocular (x40) de los composites binarios.

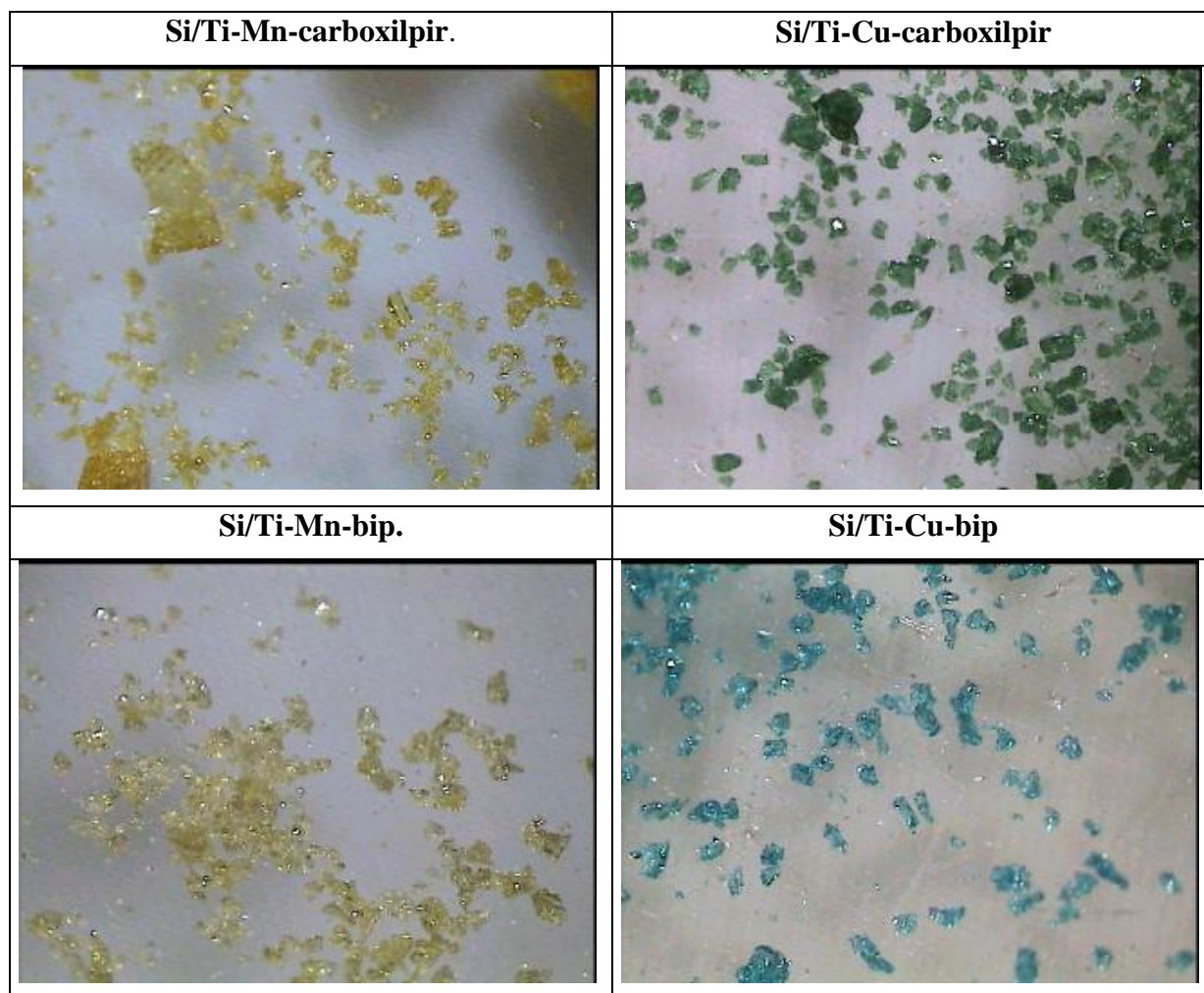
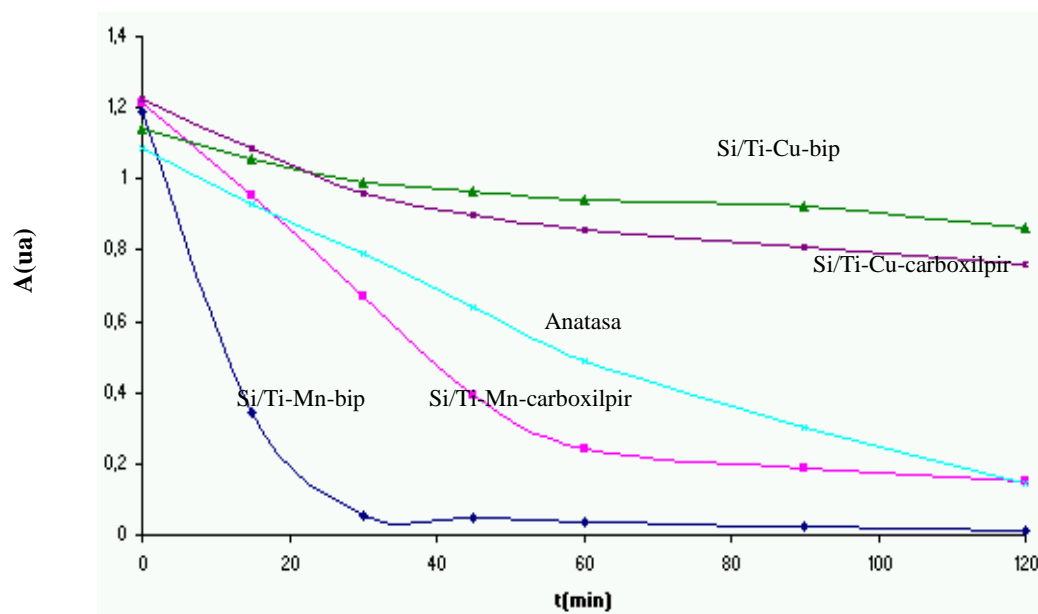


Figura 5.20. Curvas de fotodegradación con Naranja II de los composites binarios.



5.4. COMPOSITES BINARIOS DE SILICIO-TITANIO SENSIBILIZADOS CON MANGANESO Y DIFERENTES ISÓMEROS DE CARBOXILPIRIDINAS.

A partir de los resultados anteriores, se consideró de interés analizar el efecto del isómero del ácido bipyridina dicarboxílico sobre la capacidad de fotodegradación del composite binario, por lo que se prepararon, siguiendo la metodología de la Figura 5.9, las siguientes composiciones molares a partir de los precursores habituales:

0,5Ti:0,5acac:0,5Si:0,1Mn(NO₃)₂·4H₂O:0,2Isómero:100EtOH:H₂O:0,05H⁺.

Isómero: (a) ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico

(b) ácido 2,2'-bipiridina-3,3'-dicarboxílico

(c) ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico.

En la Figura 5.21 se presentan las micrografías ópticas con lupa binocular (x40) y en la Figura 5.22 las curvas de fotodegradación con Naranja II de los composites. En la Tabla 5.V se presentan los parámetros de la cinética de Langmuir-Hinshelwood de la fotodegradación de Naranja II. El composite con ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico aparece homogéneo, de color amarillo anaranjado y aspecto vítreo en el visionado con lupa binocular. Los composites con los grupos carboxilo en las posiciones 3,3' y 5,5', presentan un aspecto no homogéneo y se observa un depósito blanco sobre un material vítreo de color anaranjado. En la preparación del material se observa la disolución incompleta de estos isómeros al ser añadidos a la disolución alcohólica mantenida a reflujo a temperatura ambiente.

Los resultados del ensayo de fotodegradación con Naranja II analizados mediante el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood de la Tabla 5.V y Figura 5.22, indican un buen comportamiento de todas las muestras, con valores de periodo de semivida inferiores a la anatasa de referencia y una buena reproducibilidad en el caso del isómero 4,4'-dicarboxílico. Sin embargo, aunque con los isómeros 3,3' y 5,5' los resultados son similares, no mejoran al 4,4'-dicarboxílico y son inferiores a los obtenidos con los composites simples de titanio (Ti-Mn-bip $t_{1/2}$ =17 min en Tabla 5.II y Ti-Mn-carboxilpir $t_{1/2}$ =24 en Tabla 5.III), que serían más interesantes por su mayor simplicidad.

Tabla 5.V. Parámetros de la cinética de Langmuir-Hinshelwood de la fotodegradación de Naranja II.

Muestra	$t_{1/2}$	R^2
Si/Ti-Mn-carboxilpir 4,4'	34,7	0,9921
Si/Ti-Mn-carboxilpir 3,3'	57,5	0,9483
Si/Ti-Cu-carboxilpir 5,5'	42,6	0,8560
Anatasa	46	0,9658

Figura 5.21. Micrografías ópticas con lupa binocular (x40) de los composites binarios con diferentes isómeros.

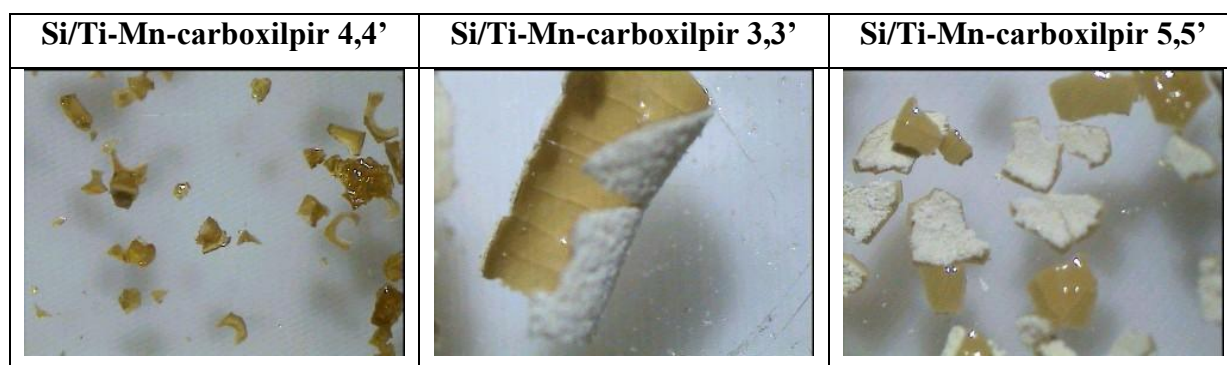
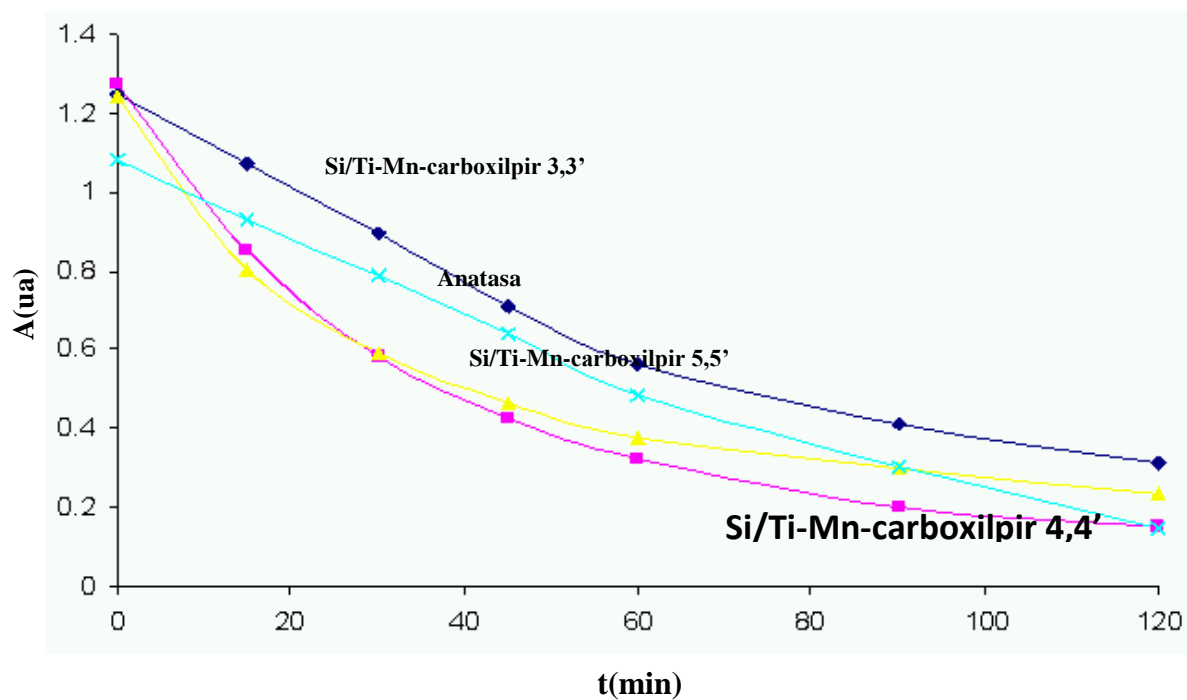


Figura 5.22. Curvas de fotodegradación con Naranja II de los composites binarios con diferentes isómeros.



5.5. CAPACIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS COMPOSITES METALORGÁNICOS SOBRE LA FOTOOXIDACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO.

La capacidad fotocatalítica de los composites elegidos, de los descritos anteriormente, sobre la fotooxidación de óxidos de nitrógeno, se estudió siguiendo la metodología descrita en el capítulo 3. En la Tabla 5.VI se presentan los resultados del ensayo de fotooxidación.

Tabla 5.VI. Capacidad fotocatalítica de los composites sobre la fotooxidación de óxidos de nitrógeno.

MUESTRA	$\Delta M(g)$	[NO ₃ ⁻] (ppm)	E(%)
Si-Ti-Mn-bip	-0012	27	38,6
Si-Ti-Mn-carboxilpir 4-4'	-0.021	7	10,0

Los resultados indican una capacidad de fotooxidación sobre óxidos de nitrógeno moderada en el caso del composite ternario Si-Ti-Mn-carboxilpir 4-4' y media en el caso Si-Ti-Mn-bip, que es aproximadamente la mitad de la medida en el caso del Si-Mn carbonizado discutido en el capítulo 4 (Tabla 4.VIII), que además destaca por su simplicidad.

Referencias.

- (1) J. Costamagna, G. Ferraudi, J. Canales, J. Vargas, "Carbon dioxide activation by aza-macrocyclic complexes", *Coordination Chemistry Reviews* 148 (1996) 221-248.
- (2) M. Grätzel, "Photoelectrochemical cells" *Nature* **414**, 338 (2001).
- (3) K. Tennakone, G.R.R.A. Kumara, I.R.M. Kottegoda, K.G.U. Wijayantha and V.P.S. Perera, "A solid-state photovoltaic cell sensitized with a ruthenium bipyridyl complex", *Journal of Physics. D: Applied Physics* **31**, (1998)1492.
- (4) Z. Borowska y D. Mauzerall, "Photoreduction of carbon dioxide by aqueous ferrous ion: An alternative to the strongly reducing atmosphere for the chemical origin of life", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 85 (1988)6577-6580.
- (5) A. Pellissier, "Elaboration et études physico-chimiques de nouveaux catalyseurs moléculaires ou composites pour l'électroréduction du CO₂". These de l'université Joseph Fourier, Grenoble I, Electrochimie,1992.
- (6) J. Grodkowski and P. Neta, "Cobalt Corrin Catalyzed Photoreduction of CO₂" Physical and Chemical Properties Division, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland 20899-8381 *International Journal of Photoenergy*, 7 3(2005)115-119.
- (7) T. Dhanasekaran, J. Grodkowski, P. Neta, "p-Terphenyl-Sensitized Photoreduction of CO₂ with Cobalt and Iron Porphyrins. Interaction between CO and Reduced Metalloporphyrins", Physical and Chemical Properties Division, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland 20899-8381.
- (8) I. Hsiang Tseng, Wan Chen Chang, Jeffrey C. S. Wu, "Photoreduction of CO₂ using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts", *Journal Physical Chemistry A*, 104 (9), (2000)1848 -1853
- (9) J.C.S. Wu, Hung Ming Lin, "Photo reduction of CO₂ to methanol via TiO₂ photocatalyst"
- (10) K. Yoshiumi, T. Tsunehiro, F. Takuzo, Y. Satohiro, "Reaction mechanism in the photoreduction of CO₂ with CH₄ over ZrO₂", *Physical Chemistry Chemical Physics* ISSN 1463-9076, 2 22(2000)5302-5307.
- (11) I. Haruka, K. Yoshiumi, T. Tsunehiro, F. Takuzo, Y. Satohiro, "Photoreduction of CO₂ with H₂ over MgO", *Hyomen Kokagaku Toronkai Koen Yoshishu* 19, (2000)19-20.

CAPÍTULO 6

COMPOSITES SÍLICE-TITANIA CON FTALOCIANINAS METÁLICAS

6.1. INTRODUCCIÓN.

Las ftalocianinas fueron descubiertas como compuestos altamente coloreados, obtenidos como subproductos de otras reacciones. En 1907, Braun y Tcherniak observaron la formación de un sólido oscuro e insoluble durante la preparación de o-cianobenzamida partiendo de ftalimida y ácido acético. Del mismo modo, en 1927 De Diesbach y Von de Weid, obtuvieron un material usualmente estable y de apariencia azul durante la reacción entre o-dibromobenceno con cianuro de cobre a reflujo en piridina. Mediante análisis elemental resolvieron la fórmula molecular del compuesto y observaron una gran estabilidad de este frente a álcalis, ácidos concentrados y al calor, sin poder proponer una estructura correcta. Un año más tarde, científicos de la Scottish Dyes, empresa dedicada a la producción de ftalimida, observaron la formación de una impureza azul en algunos de sus reactores revestidos de vidrio. Después de aislar la impureza se determinó que contenía hierro proveniente de las paredes del reactor, que presentaba un agrietamiento en el revestimiento de vidrio. Fue en 1934, cuando el Profesor Reginald P. Linstead del Colegio Imperial de la Universidad de Londres, determinó la estructura correcta de la molécula de ftalocianina ácida (PcH_2) empleando métodos químicos únicamente. Un año después del descubrimiento de su estructura, la ICI ya comercializaba este pigmento, seguida poco después por BASF y Dupont.

Aunque la primera ftalocianina se descubrió a principios de los años 30, actualmente no se ha perdido interés en este tipo de compuestos. Todavía hoy, se investigan nuevas rutas de obtención de ftalocianinas clásicas y sus complejos metálicos con Cu, Ni, Fe, Al y otros metales. La mayor parte de las patentes publicadas están dedicadas a la optimización de la producción de ftalocianinas clásicas y ftalocianinas de cobre a partir de sus precursores más baratos: urea, anhídrido ftálico y ftalimida. Casi todas las investigaciones dentro del campo de las ftalocianinas se llevan a cabo para la industria de los pigmentos, aunque una parte de los datos publicados se dedique a la síntesis de nuevos compuestos con propiedades útiles, por ejemplo semiconductores.

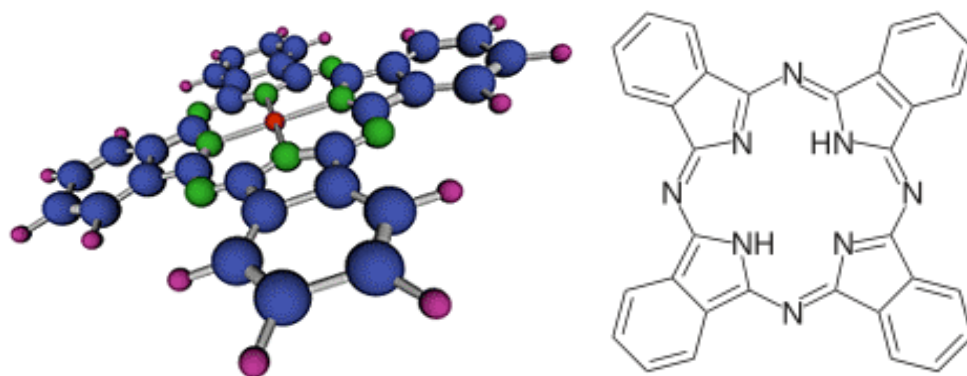
Las principales áreas de investigación académica sobre ftalocianinas han sido: a) la obtención de nuevos macrociclos presentando diversos sustituyentes orgánicos; b) el estudio físico-químico de los macrociclos y sus complejos metálicos y c) la optimización de sus métodos de preparación.

Las ftalocianinas son compuestos únicos y de gran interés para el sector industrial debido a sus propiedades físicas, como el color, exhiben una elevada estabilidad química y térmica y presentan propiedades semiconductoras. No se encuentran en la naturaleza y son completamente sintéticas. Debido a su muy baja solubilidad en la mayoría de solventes, estos macrociclos no son tóxicos. En el año 2001 tuvo lugar el primer congreso sobre porfirinas y ftalocianinas, que desde entonces se celebra regularmente. En la actualidad existe una revista especializada (*Journal of Porphyrins & Phthalocyanines*), así como una sociedad internacional de investigadores en esta materia.

Las ftalocianinas (PC o PcH_2) son compuestos de coordinación que inicialmente fueron utilizados como pigmentos para tintes de impresión y en la industria textil. Su nombre, combinación del prefijo phtal (aceite de piedra) y del griego cyanine (azul), es debido a su comportamiento aromático de 18 electrones pi.

La ftalocianina ácida (H_2Pc) es una macromolécula simétrica compuesta por 4 unidades iminoisoindolinas con una cavidad central lo suficientemente grande como para albergar un ión central metálico (Figura 6.1). Puede coordinar en su cavidad central más de 70 elementos de la tabla periódica, tales como iones hidrógeno o iones metálicos, como el Fe y el Cu. Algunos iones, como el Cu^{+2} y Ni^{+2} están fuertemente enlazados en la cavidad central y no pueden ser extraídos del macrociclo sin destruirlo; sin embargo, iones como el Mg^{+2} , Li^+ , Sb^{+3} , pueden ser fácilmente removidos mediante acidificación o agregados mediante la mezcla con sales de otros metales. Algunos cationes metálicos son demasiado grandes y no pueden ser acomodados en el centro del anillo causando la distorsión del mismo.

Figura 6.1. Estructura de las ftalocianinas (1).



Los átomos centrales de nitrógeno del anillo de la ftalocianina ligan 2 iones en el caso de cationes con estado de oxidación +1, lo que provoca una desestabilización de las fuerzas intermoleculares. Esto es debido a que ambos cationes no pueden acomodarse en el centro de la cavidad y se proyectan desde el plano del anillo de la ftalocianina. Esta desestabilización es la responsable de la insolubilidad de muchas de las ftalocianinas no sustituidas. Sin embargo, los iones metálicos con estados de oxidación mayores a +2 suelen presentar ligandos axiales, pudiendo mejorar su solubilidad. Algunos iones metálicos grandes de la primera serie del bloque f (serie de los lantánidos), forman preferentemente complejos tipo “sándwich” o “super-complejos”, debido a la interacción con dos unidades de ftalocianina $LnPc_2$ y Ln_2Pc_3 , en las cuales el ion metálico se encuentra fuera del plano del macrociclo (1).

La densidad de las ftalocianinas se ve fuertemente influenciada por su composición química. En la Tabla 6.I se muestran las densidades de las diferentes ftalocianinas metálicas.

Tabla 6.I. Densidades de distintos tipos de ftalocianinas

Ftalocianina	Densidad (g/cm³)
H ₂ Pc	1.43
CuPc	1.61
CoPc	1.50
NiPc	1.59

En general, las ftalocianinas son poco solubles en disolventes como alcoholes, éteres o cetonas aunque, en algunos disolventes con alto punto de ebullición es posible su recristalización a temperaturas elevadas. Por otra parte, las solubilidades de algunas ftalocianinas dependen en gran medida del átomo metálico central. La ftalocianinas y sus derivados no sustituidos pueden disolverse en medios altamente ácidos como en ácido sulfúrico concentrado.

Absorben en el rango del espectro entre 600-700 nm. El color de los pigmentos sólidos está influenciado por la estructura del cristal. Sus colores van del azul al azul-verde. Su comportamiento referente a la oxidación-reducción química y electroquímica es de gran importancia para su empleo en aplicaciones de foto-reducción. En general, son fácilmente oxidadas o reducidas. Dependiendo de las condiciones, la oxidación puede ser reversible o irreversible. Los oxidantes fuertes como el ácido nítrico o el dicromato de potasio en medio acuoso, destruyen el anillo de la ftalocianina. En disolución no acuosa, la oxidación puede presentarse en el anillo, generando derivados tetracicloindoleninos, o en el átomo metálico central.

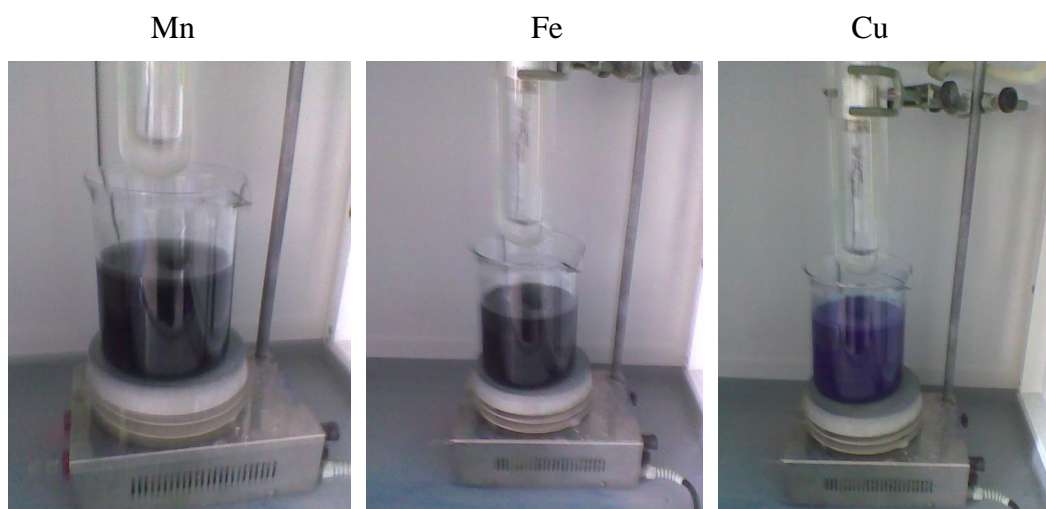
Los metales de transición con varios estados de oxidación son los átomos más propensos a sufrir oxidación en el átomo central, ya que una vez oxidados forman complejos hexacoordinados. La reducción también puede presentarse tanto en el anillo como en el átomo metálico central. En las reacciones de reducción reversibles, los electrones son removidos del sistema del anillo o del átomo metálico central.

Eley y Vartanyan (2) fueron los primeros en observar semiconductividad en los compuestos de ftalocianinas. Tanto estas como sus derivados pueden participar en reacciones fotoquímicas como fotosensibilizadores, pudiendo crear luminiscencia y fluorescencia (3).

6.2. CAPACIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS POLVOS DE FTALOCIANINAS METÁLICAS.

Se ha estudiado la capacidad fotocatalítica de las suspensiones de 0,5 g/l de las ftalocianinas metálicas de cobre, manganeso y hierro (ALDRICH), aplicando el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (Fig. 6.2).

Figura 6.2. Irradiación de suspensiones de ftalocianinas.



En la Figura 6.3 se muestran las curvas de fotodegradación de Naranja II al utilizar las distintas ftalocianinas metálicas comparadas con la anatasa (PANREAC), usada como referencia. Los resultados de tiempos de vida media obtenidos según el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood empleado, junto con los coeficientes de correlación obtenidos en los diferentes ajustes, se reflejan en la Tabla 6.II.

Figura 6.3. Curvas de fotodegradación del Naranja II al utilizar las distintas ftalocianinas metálicas comparadas con la anatasa PANREAC, usada como referencia.

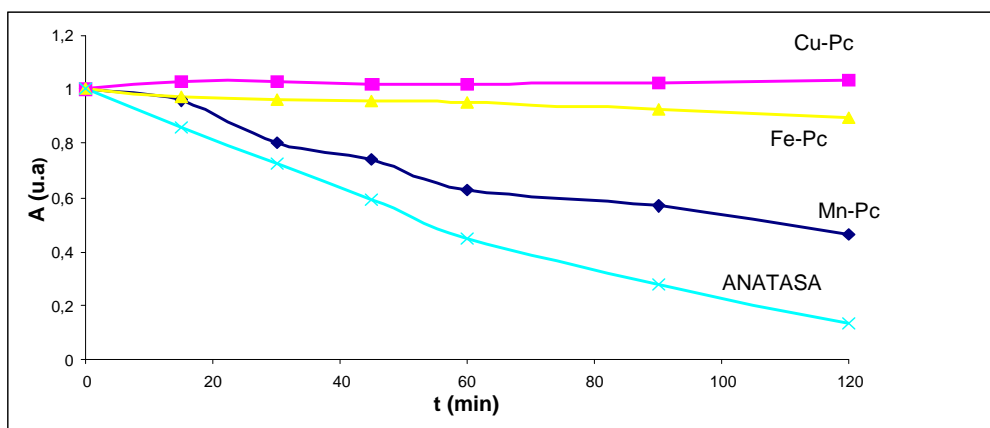


Figura 6.4. Difractogramas de rayos x de las tres ftalocianinas utilizadas.

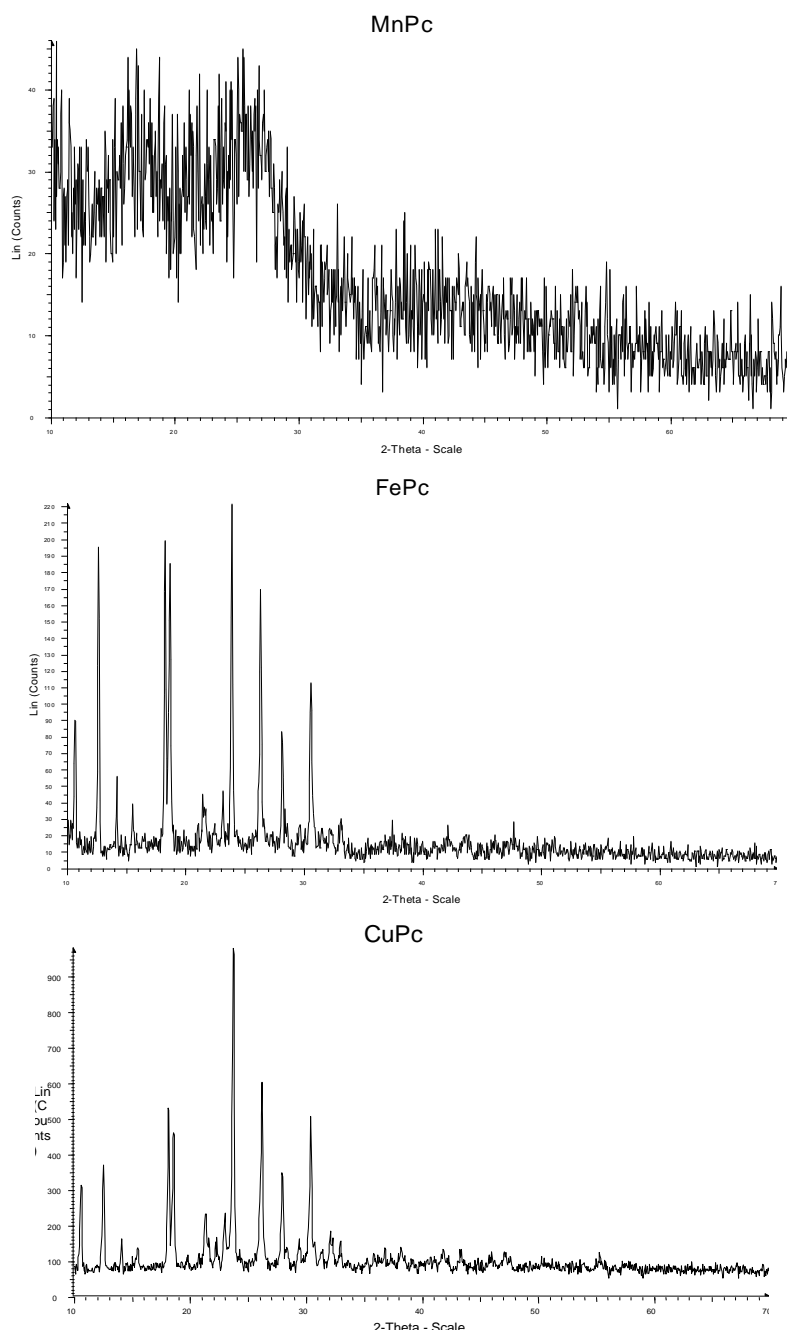


Tabla 6.II. Resultados de la cinética de degradación de acuerdo con el modelo Langmuir-Hinshelwood de Naranja II $0,6 \cdot 10^{-4} \text{M}$ y $\text{pH}=7,4$ con las ftalocianinas metálicas.

Ftalocianina	$t_{1/2}$	R^2
Mn	106	0.977
Cu	-	-
Fe	767	0.940
Anatasa	46	0.966

Se observa que la ftalocianina de cobre no presenta capacidad fotocatalítica. Las ftalocianinas de manganeso y hierro, presentan unos valores de tiempo de vida media de 106 y 767 minutos respectivamente. Las suspensiones son muy oscuras en este caso (Fig. 6.2) e impiden la irradiación efectiva por lo que su fotólisis es menos efectiva que en caso del blanco, pero sin embargo la ftalocianina de manganeso presenta unos resultados fotocatalíticos significativos.

En la Figura 6.4 se presentan los difractogramas de rayos x de las tres ftalocianinas utilizadas. Se observan dos picos muy anchos a 17° y $22^\circ 2\theta$ respectivamente en el caso de la PcMn con un carácter básicamente amorfo. En cambio, las ftalocianinas de hierro y cobre presentan una buena cristalinidad con picos de difracción perfectamente definidos.

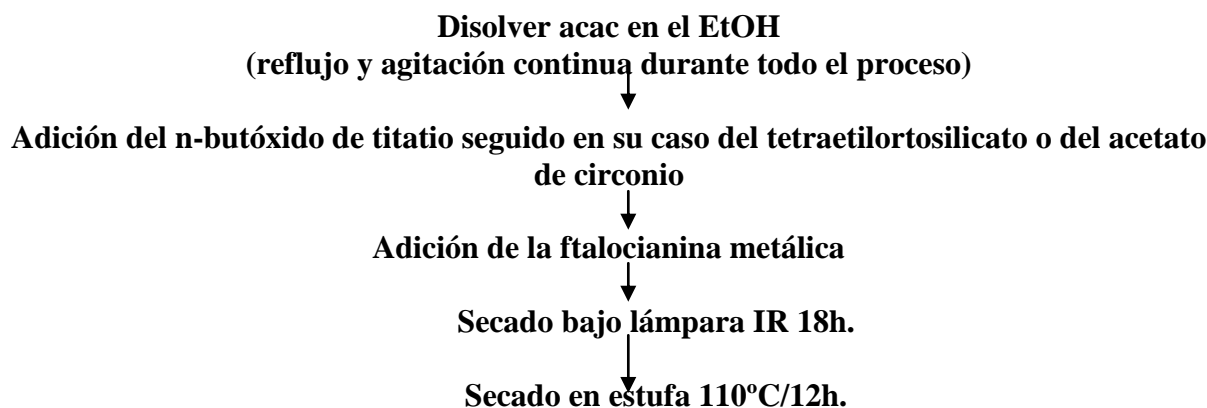
6.3. CAPACIDAD FOTOCATALÍTICA DE COMPOSITES CON FTALOCIANINAS METÁLICAS.

Se prepararon 10 g de producto seco final de tres tipos de composites fotocatalizadores con ftalocianinas metálicas de composición general:

- (a) Composites Ti-PcM: 85EtOH:acac:H₂O:Ti:0,1PcM.
- (b) Composites Ti-Si-PcM: 85EtOH:0,5acac:H₂O:0,5Ti:0,5Si:0,1PcM.
- (c) Composites Ti-Zr-PcM: 85EtOH:0,5acac:0,8H₂O:0,5Ti:0,3Zr:0,1PcM.

con $M=\text{Fe, Mn y Cu}$ a partir de etanol absoluto, acetilacetona, n-butóxido de titanio, tetraetilortosilicato, acetato de circonio y las ftalocianinas metálicas como precursores, todos suministrados por ALDRICH S.A. Además en b se prepararon también en presencia de $0,05$ moles de catalizador ácido a partir de ácido nítrico (Composites Ti-Si-PcM- $0,05\text{H}^+$ 85EtOH:0,5acac:H₂O:0,5Ti:0,5Si:0,1PcM: $0,05\text{H}^+$). En la Figura 6.5 se presenta el diagrama de flujo seguido en su preparación. En la Figura 6.6 se muestran las micrografías con lupa binocular ($\times 50$) de los polvos Ti-PcM secos.

Figura 6.5. Diagrama de flujo de la preparación de composites Ti-ftalocianinas metálicas.



La Figura 6.6 indica que los xerogeles obtenidos presentan un carácter homogéneo en todos los casos salvo en los composites de la ftalocianina de cobre con Ti, que presentan zonas amarillas sin ftalocianina y zonas azules con ftalocianina.

En la Figura 6.7 se muestran los difractogramas de rayos x de las muestras y en la Tabla 6.III la evolución de las fases cristalinas en los polvos secos de acuerdo con difractogramas, así como el tamaño de cristalito de las fases anatasa y rutilo medido por el método de Scherrer mediante la ecuación 6.1:

$$D = \frac{K\lambda}{B_{1/2} \cos \Theta_B} \quad (\text{ec. 6.1})$$

donde, D es el tamaño de grano promedio, Θ_B es el ángulo de Bragg, λ es la longitud de onda de rayos x utilizada y K es una constante dependiente de la geometría de la celda elemental cuyo valor típico oscila entre 0,85 y 0.99. $B_{1/2}$ es la anchura del pico de difracción considerado medida a media altura corregida por la anchura de referencia para cuarzo en las mismas condiciones de difracción (4). El tamaño de cristalito medio se calculó utilizando la anchura del pico $2\Theta = 25^\circ$ correspondiente al plano de difracción (101) para anatasa y $2\Theta = 27.5^\circ$ del plano (110) del rutilo.

Figura 6.6. Micrografías con lupa binocular (x50) de los polvos Ti-PcM secos.


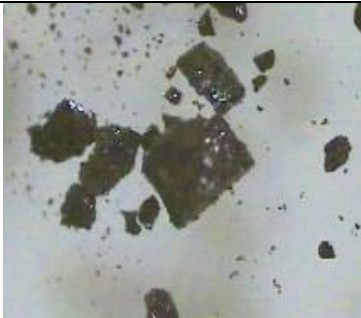
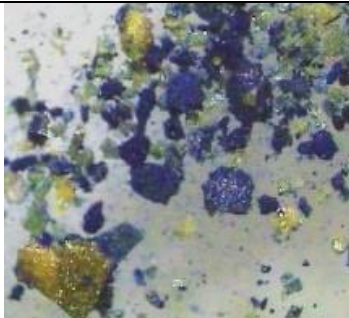

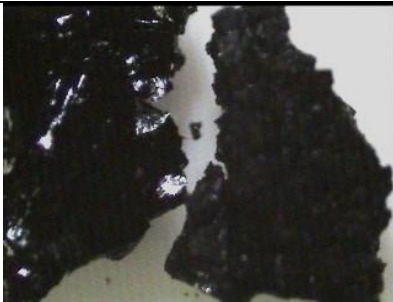



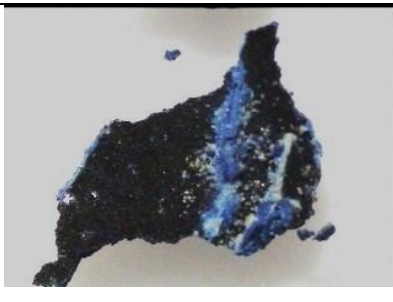
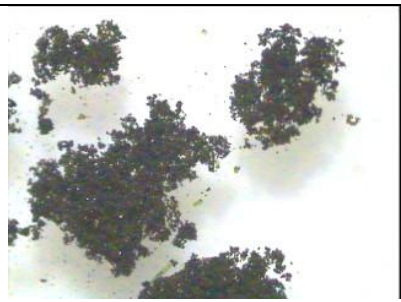
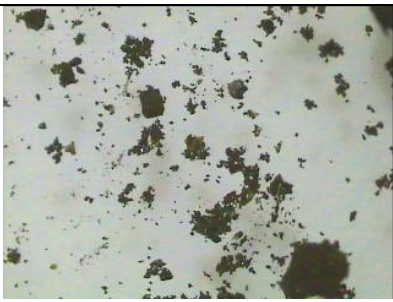
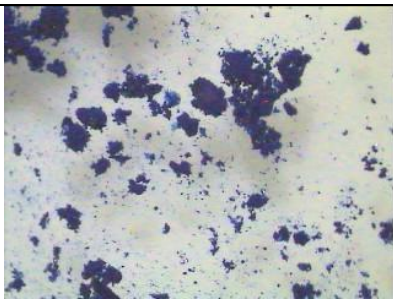
Ti-PcFe	Ti-PcMn	Ti-PcCu
		
Ti-Si-PcFe	Ti-Si-PcMn	Ti-Si-PcCu
		
Ti-Si-PcFe-0,05H ⁺	Ti-Si-PcMn-0,05H ⁺	Ti-Si-PcCu-0,05H ⁺
		
Ti-Zr-PcFe	Ti-Zr-PcMn	Ti-Zr-PcCu
		

Figura 6.7. Difracción de rayos x de las muestras.

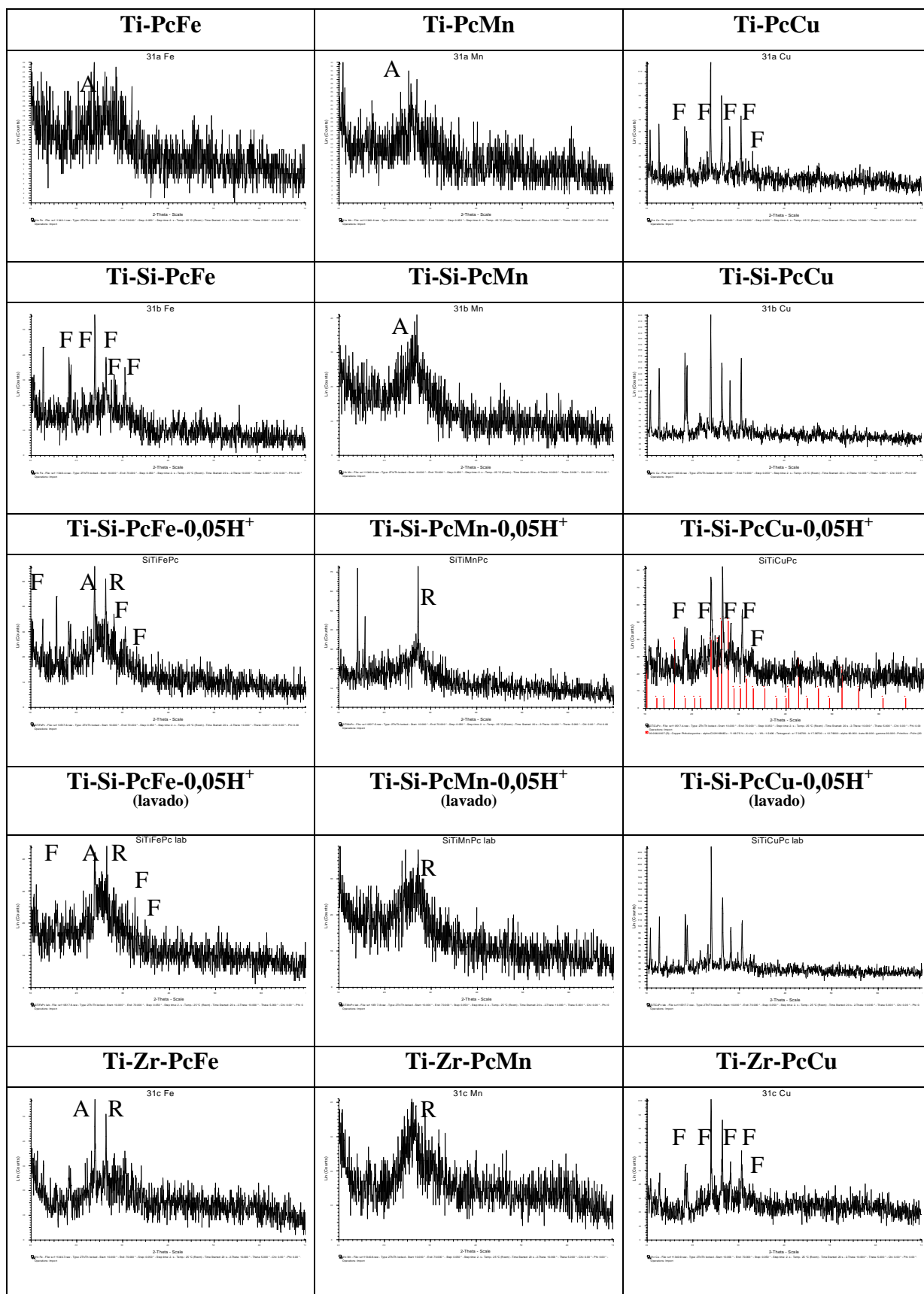


Tabla 6.III. Evolución de las fases cristalinas en los polvos secos de acuerdo con los difractogramas de la Fig. 6.7. y tamaño de cristalito evaluado por método Scherrer: FASES CRISTALINAS: A(Anatasa), R(Rutilo), F_{Cu}(ftalocianina de cobre), F_{Fe}(ftalocianina de hierro), U(no identificado), S(Srilankita 46-1265 Ti₂ZrO₆), entre paréntesis intensidad del pico considerado A(25°2θ), R(27°2θ), F_{Cu}(23,5°2θ), F_{Fe}(17,5°2θ), U(13,5°2θ), S(30,8°2θ).

MUESTRA	FASES	Tamaño cristalito FASE(nm)
Ti-PcFe	A(25)	A(9)
Ti-PcMn	A(35)	A(9)
Ti-PcCu	F _{Cu} (120)	-
Ti-Si-PcFe	F _{Fe} (40)	-
Ti-Si-PcMn	A(40)	A(11)
Ti-Si-PcCu	F _{Cu} (240)	-
Ti-Si-PcFe-0,005H ⁺	A(55)R(50) F _{Fe} (35)	A(36)R(61)
Ti-Si-PcMn-0,005H ⁺	R(70)U(70)	R(454)
Ti-Si-PcCu-0,005H ⁺	F _{Cu} (75)	-
Ti-Si-PcFe-0,005H ⁺ (lavado)	A(40)R(40) F _{Fe} (25)	A(35)R(59)
Ti-Si-PcMn-0,005H ⁺ (lavado)	A(35)R(35)	R(23)
Ti-Si-PcCu-0,005H ⁺ (lavado)	F _{Cu} (250)	-
Ti-Zr-PcFe	A(60)R(50)	A(452)R(182)
Ti-Zr-PcMn	R(40)	R(26)
Ti-Zr-PcCu	F _{Cu} (100)	-

En el caso de la ftalocianina de hierro, la difracción de rayos x indica la cristalización de anatasa de bajo tamaño de cristalito (9 nm) en los xerogeles con Ti y no se detecta la ftalocianina; en cambio, con Ti-Zr cristalizan anatasa junto con rutilo con tamaños de grano grandes, aunque tampoco se detecta la ftalocianina. En el caso de los xerogeles con Ti-Si la ftalocianina siempre se detecta con picos intensos junto con anatasa y rutilo de tamaños nanoparticulados en torno a 30 nm en anatasa y 60 nm en rutilo.

Con la ftalocianina de manganeso cristaliza anatasa de bajo tamaño (9-11 nm) en el caso de xerogeles con Ti y con Ti-Si sin catalizador, en cambio cristaliza rutilo en los Ti-Si con catalizador y también en los xerogeles Ti-Zr.

Con la ftalocianina de cobre se mantiene cristalina en los diferentes xerogeles y se detecta con picos intensos en todos los casos y no hay evidencia de cristalización de anatasa y/o rutilo en este caso, con profusión de picos de ftalocianina. En el caso del xerogel homogéneo de Ti-Zr se obtienen intensidades de pico inferiores, como en el caso del Ti-Si con catalizador ácido.

En la Figura 6.8 se presentan los espectros UV-Vis-NIR de los xerogeles sin adición de catalizador en los tres sistemas estudiados y en la Figura 6.9 los espectros de los materiales preparados sin catalizador, comparados con los materiales sin ftalocianina metálica y la de su correspondiente material lavado después de ser sometido a irradiación.

Los resultados de las Figuras 6.8 y 6.9 indican en todos los casos estudiados, la presencia de las dos bandas de transferencia de carga observables en el composite Si-Ti sin modificar con ftalocianinas de la Fig. 6.9, centradas en 270 y 380 nm respectivamente y que confieren al material un carácter semiconductor con band gap de 2,5 eV.

En la zona visible aparecen diferencias entre los diferentes sistemas. Todos los composites con ftalocianina de hierro presentan bandas de absorción formando una amplia banda a 580, 690 y 750 nm con un umbral de absorción intenso a partir de 1000 nm (1,2 eV), además aparecen bandas en el IR de menor intensidad y también acopladas a 950, 1200 y 1450 nm. Con la ftalocianina de manganeso se observan bandas de absorción centradas en 550, 670 y 710 nm en el visible con un umbral de absorción intenso a partir de 950 nm (1,3 eV que es ligeramente mayor en el composite con Zr: 1,4 eV) y bandas menos intensas en el NIR a 800, 980, 1100 y 1380 nm. Los composites con ftalocianina de cobre presenta también bandas de absorción centradas en 590, 720 y 780 nm con un umbral de absorción intenso a partir de 850 nm (1,5 eV que es ligeramente menor en el composite con Zr: 1,4 eV) que al igual que sus homólogas en los composites con las ftalocianinas de Mn y Fe, les permitiría actuar como fotosensibilizador del sistema; además en el NIR aparecen bandas a 910, 1020, 1100 y 1400 nm. Por último, tras ser sometidas a la irradiación en el método de degradación de Naranja II, descrito anteriormente, y ser lavado con agua, los composites mantienen básicamente la estructura de absorción anteriormente descrita tal y como se observa en la Figura 6.9.

Figura 6.8. Espectros UV-Vis.NIR sin adición de catalizador.

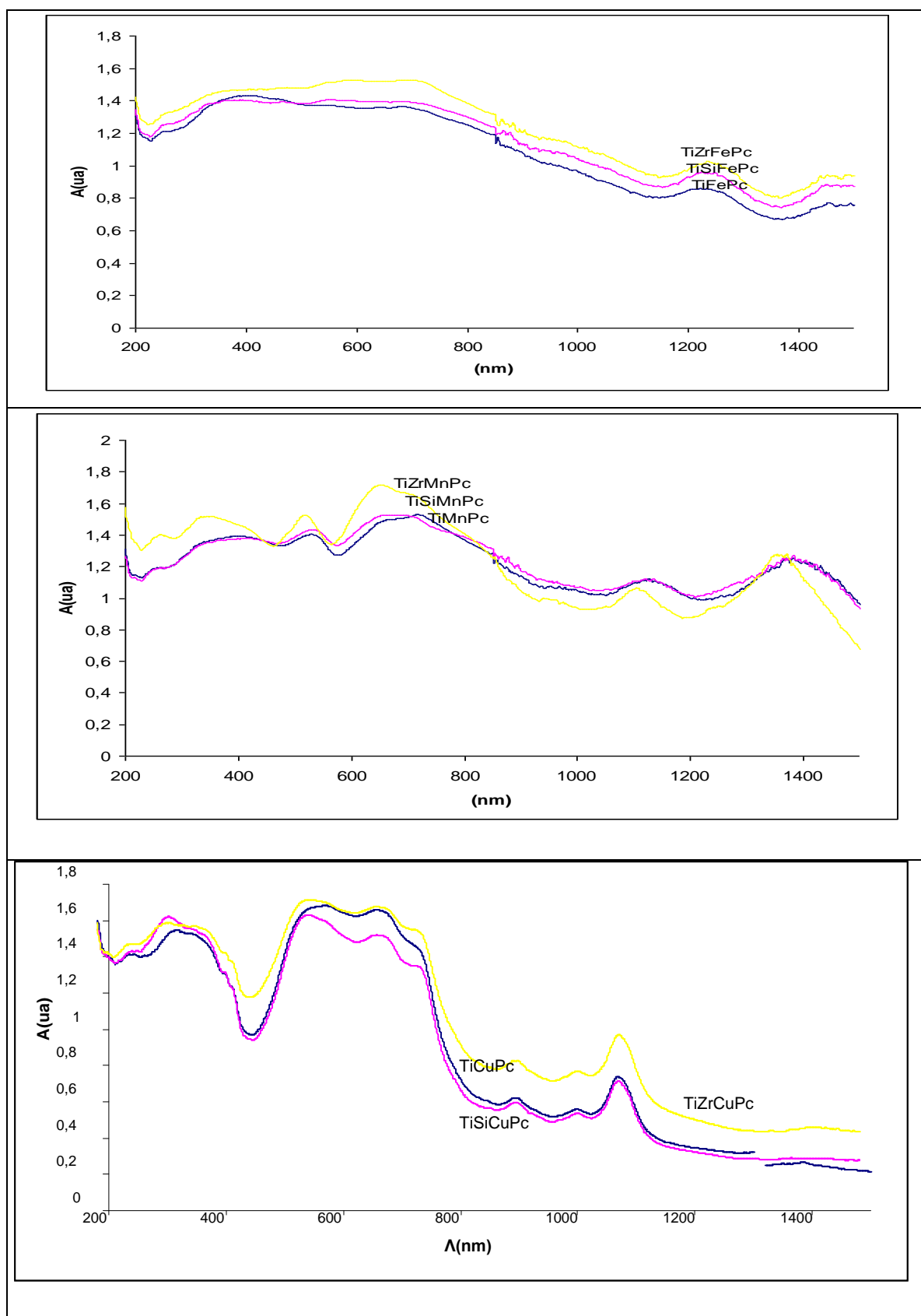
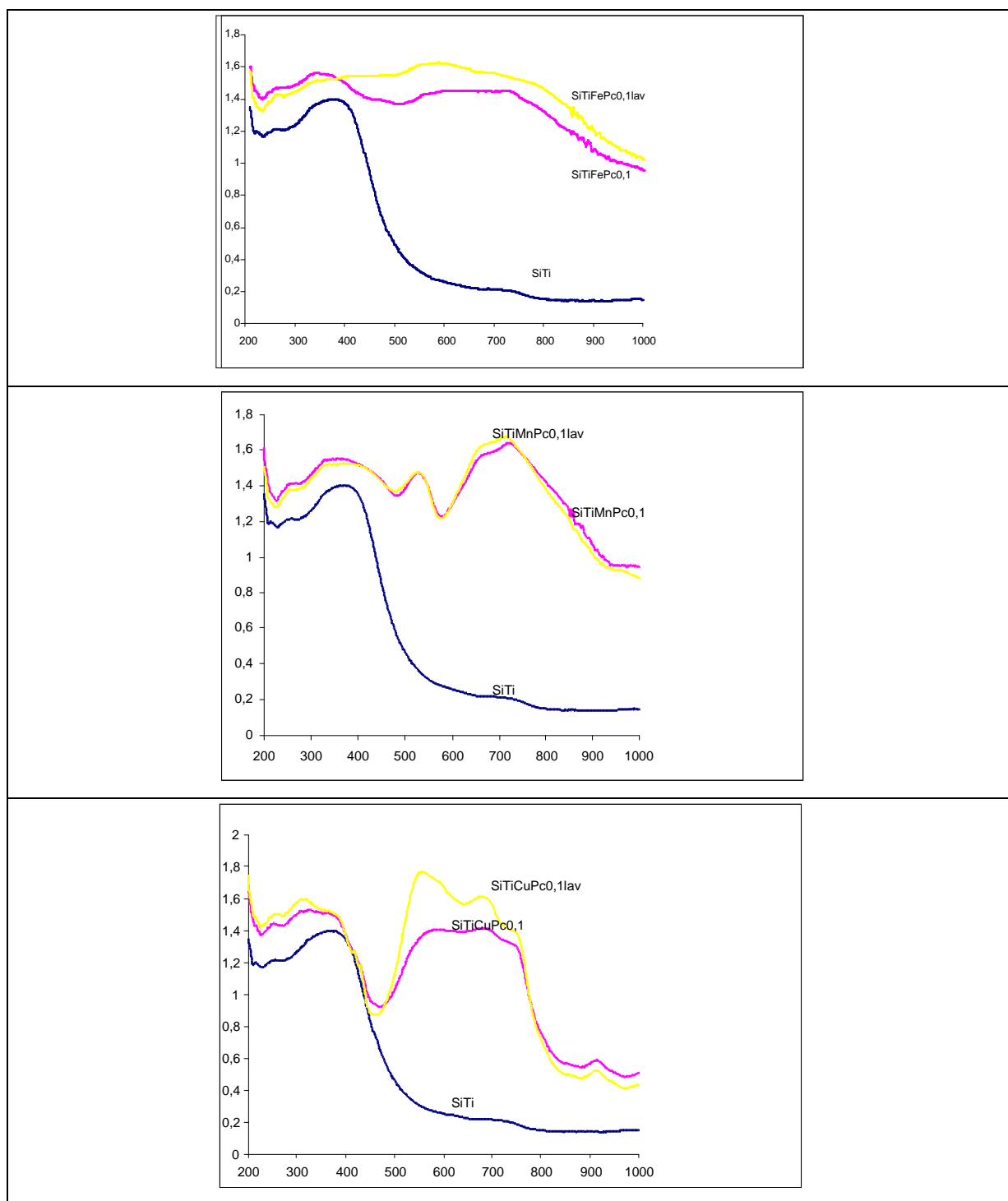


Figura 6.9. Espectros UV-Vis-NIR de los materiales preparados sin catalizador comparados con los materiales sin ftalocianina metálica y la de su correspondiente material lavado después de ser sometido a irradiación.



En la Figura 6.10 se presentan las imágenes SEM de las muestras de composites con catalizador ácido. En las Figuras 6.11, 6.12 y 6.13 se presentan los mapas de composición de las muestras de composites con catalizador ácido para ftalocianina de Cu, Fe y Mn respectivamente.

La muestra de composite catalizado ácido de la ftalocianina de manganeso presenta agregados de entre 5-10 μm integrados por partículas poco sinterizadas de entre 1-5 μm (Fig. 6.10).

La muestra de composite catalizado con ácido de la ftalocianina de hierro (Fig. 6.10) presenta agregados de entre 30-50 μm integrados por partículas poco sinterizadas y de aspecto cristalino con definición de caras y aristas de entre 2-5 μm .

Por último, la muestra de composite catalizado ácido de la ftalocianina de cobre presenta agregados en torno a 5 μm integrados por partículas submicrométricas inferiores a los 100 nm (Fig. 6.10).

Los mapas de composición de las muestras de composites con catalizador ácido para ftalocianina de Cu, Fe y Mn respectivamente indican una buena distribución del catión metálico y por lo tanto de la ftalocianina en todo el material.

Sin embargo, la ftalocianina de cobre presenta la menor densidad de metal y los picos EDX en el espectro correspondiente de menor intensidad en los tres casos (el Fe presenta los tres picos L_{α} , K_{α} y K_{β} a 0,7, 6,4 y 7,06 KeV respectivamente, también el Mn a 0,64, 5,89 y 6,49 KeV, sin embargo en Cu sólo se detectan L_{α} , K_{α} a 0,928 muy débil y 8,04 KeV) evidenciando que la presencia de cobre en la zona superficial accesible por EDX, a 2 μm de profundidad en la muestra aproximadamente, es inferior en estos xerogeles que en los de Fe y Mn (10).

Figura 6.10. Imágenes SEM de de las muestras de composites con catalizador ácido.

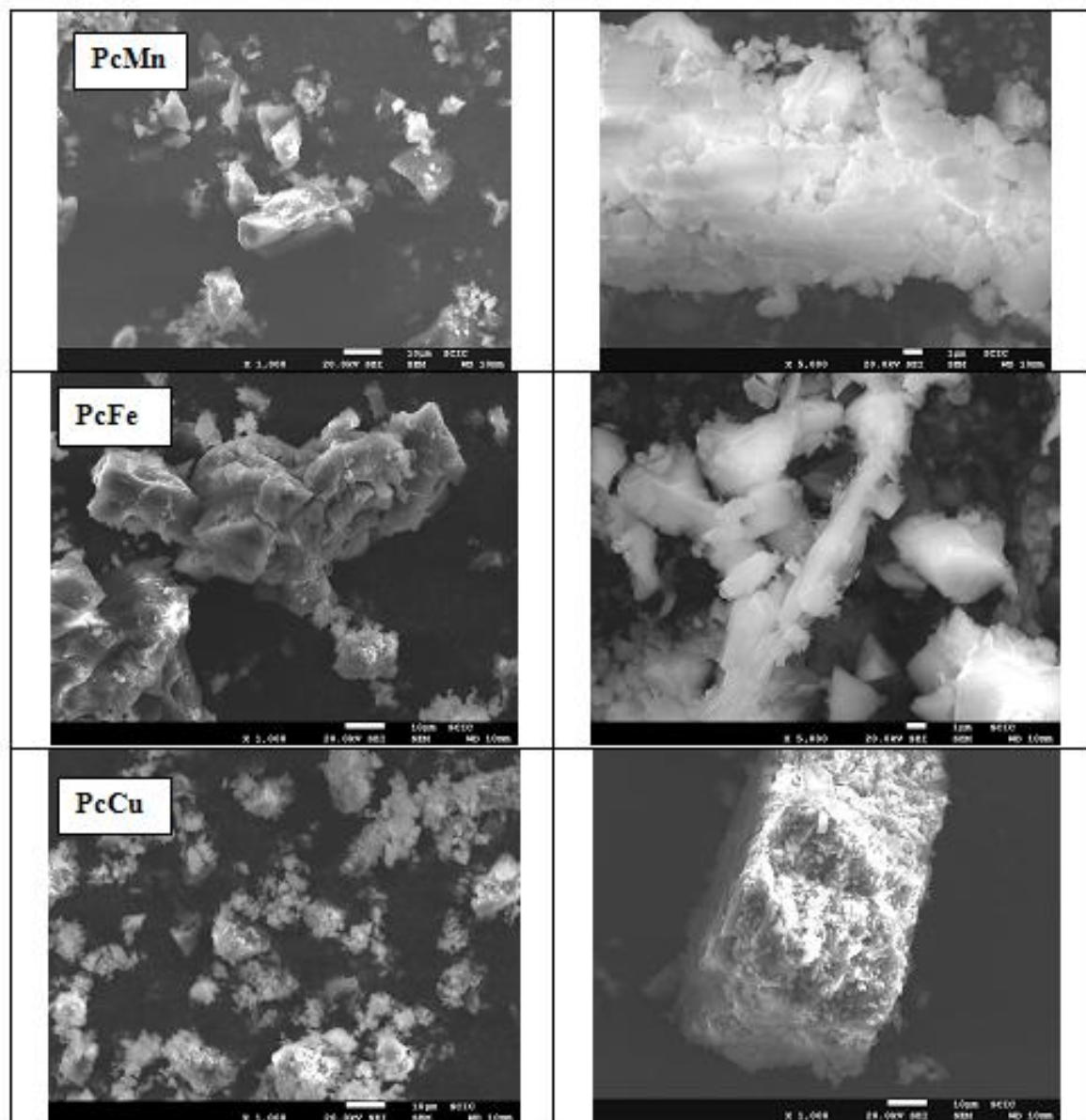


Figura 6.11. Mapas de composición de las muestras de composites con catalizador ácido para ftalocianina de Cu.

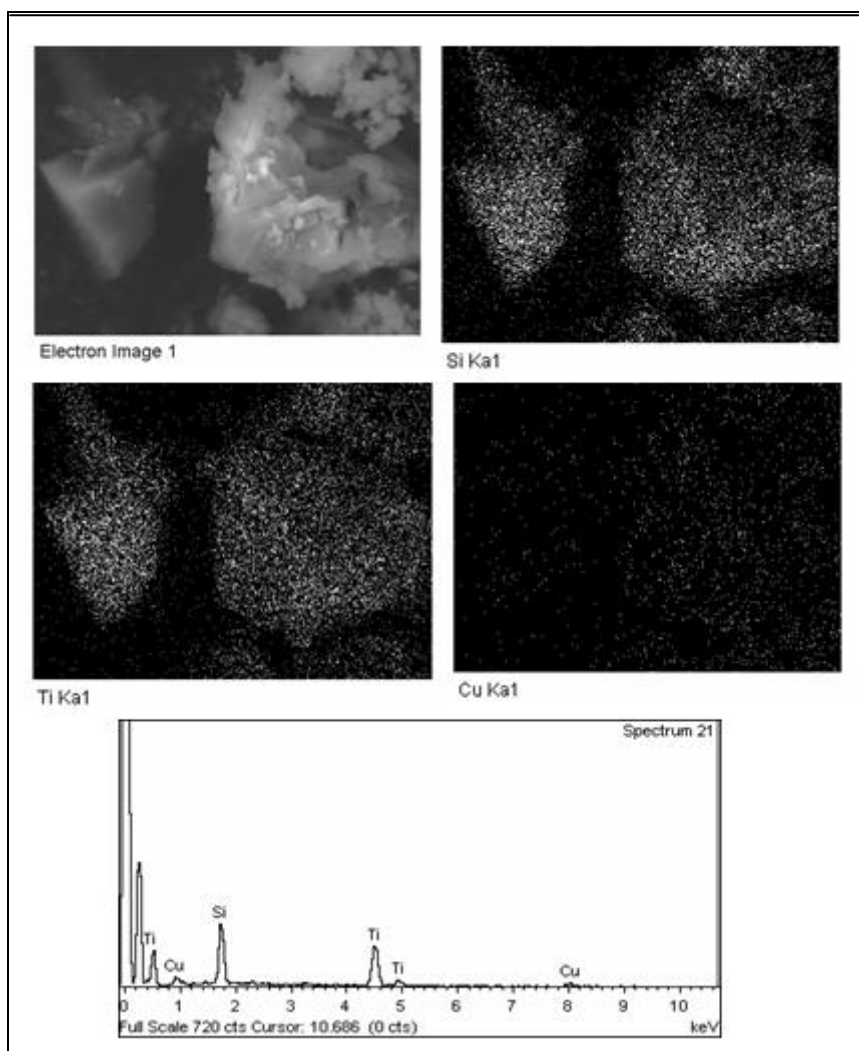


Figura 6.12. Mapas de composición de las muestras de composites con catalizador ácido para ftalocianina de Fe.

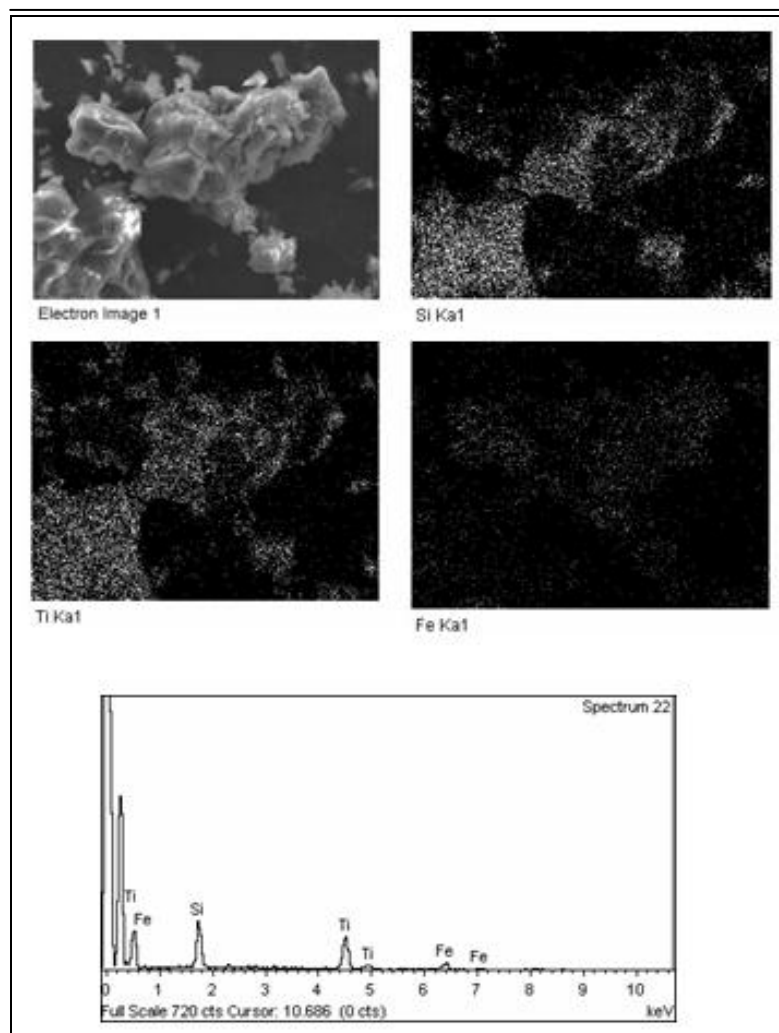
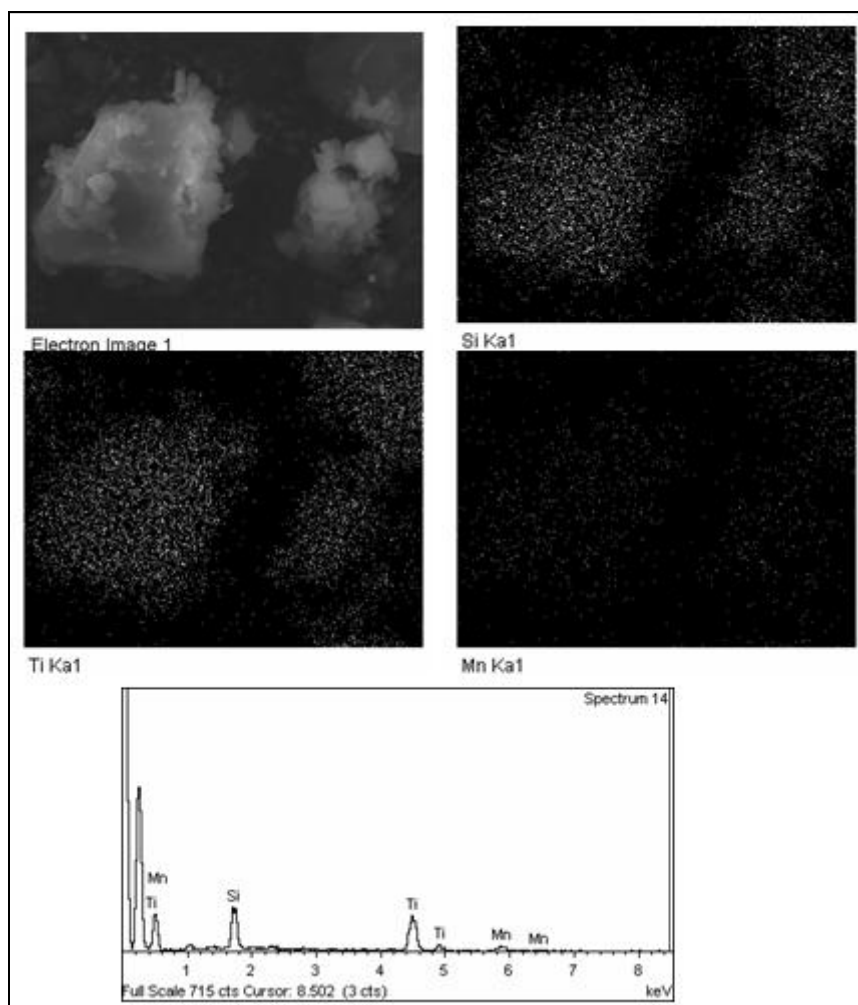


Figura 6.13. Mapas de composición de las muestras de composites con catalizador ácido para ftalocianina de Mn.



6.3.1. Capacidad fotocatalítica frente a Naranja II.

En las Figura 6.14 a 6.17 se muestran las curvas de fotodegradación de naranja II al utilizar las distintas ftalocianinas metálicas comparadas con la anatasa PANREAC o con la anatasa P25 de Degussa, usadas como referencias. Los resultados de tiempos de vida media obtenidos según el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood empleado, junto con los coeficientes de correlación obtenidos en los diferentes ajustes, se reflejan en la Tabla 6.V.

Los datos de la Tabla 6.IV indican una dependencia de la capacidad fotocatalítica de los polvos sobre la degradación de Naranja II de diferentes parámetros analizados:

i) Tipo de matriz del composite.

En todos los casos se observa que el composite Si-Ti presenta mejores datos de periodo de semivida que los de Ti-Zr y estos mejoran, en el caso del cobre notablemente, a los de simples composites de Ti-ftalocianina. Los resultados están de acuerdo con la literatura (5,6). En la estructura de los geles de titanio basada en octaedros de titanio, al introducir el silicio a bajas adiciones, se producirá su disolución homogénea en la red de titanio con silicio en entorno octaédrico. Pero al aumentar la concentración de silicio se favorece la formación de entornos tetraédricos y una progresiva segregación de fases, generando en este caso microdominios de titania y sílica. En el caso del circonio, sus geles (7,8) cristalizan circona tetragonal o cúbica, según el entorno de cristalización y las condiciones de síntesis (9), siempre con circonio en coordinación ocho, por lo que el efecto es el contrario al silicio, produce microdominios de entorno cúbico de circona frente los octaédricos de titania, produciendo en definitiva, similares microheterogeneidades microestructurales en el material que inducen la mejora en la prestación fotocatalítica. Sin embargo, la sensibilización con las ftalocianinas supera los resultados obtenidos con los composites Si/Ti estudiados en el apartado 4.2.

ii) Tipo de catión metálico sensibilizante.

Los iones Mn y Fe presentan siempre mejores resultados frente a la fotodegradación de Naranja II que los iones Cu. Hay varias cuestiones a considerar para explicar este comportamiento, en primer lugar la tendencia de los xerogeles de cobre a segregar la ftalocianina, en cuyo caso la fotoactividad disminuye dramáticamente (xerogel Ti-PcCu) y por otro lado la energía de fotosensibilización en el visible detectada en los espectros UV-Vis-NIR. En efecto, se observa una alta capacidad fotocatalítica en el caso de los polvos de las ftalocianinas de Mn y Fe sin catalizador (tiempos de semivida para xerogeles Si-Ti sin catalizador de 10 y 9 min, respectivamente, frente a 23 y 21 min de las muestras catalizadas con ácido) y en el caso del Cu siempre presenta una capacidad fotocatalítica inferior ($t_{1/2}$ entre 35 y 41 min para xerogeles Si-Ti con y sin catalizador respectivamente). Los resultados pueden asociarse con la menor energía de fotosensibilización en los composites de Fe y Mn, de 1,2 y 1,3 eV para Fe y Mn respectivamente, frente a 1,46 eV en el caso del Cu.

En el mismo sentido, la microestructura submicrométrica del composite de cobre con partículas en torno a los 100 nm, así como la cristalización de la fase anatasa y también rutilo en el caso de las muestras con Mn y Fe (en las muestras con Cu no se evidencia la formación de estas fases cristalinas, detectándose la ftalocianina de cobre en la difracción de rayos x), podrían ser factores adicionales a considerar respecto de la respuesta fotocatalítica inferior en el caso del cobre respecto de sus homólogos composites de Mn y Fe. Los valores de B.E.T. medidos en todas las muestras son similares y están en el rango de 3-5 m²/g, no siendo posible asociar un efecto de la superficie efectiva de las muestras sobre su capacidad fotocatalítica.

iii) Presencia de catalizador.

Como se ha indicado anteriormente, en el caso de los composites Ti-Si se han estudiado muestras sin adición de fotocatalizador y con adición de 0,05 moles de catalizador ácido (ácido nítrico), y en el caso del cobre, además, la adición de 0,05 moles de catalizador básico (amoníaco).

Del análisis de los datos recogidos en la Tabla 6.IV se desprende que el catalizador no afecta de forma significativa a la capacidad fotocatalítica sobre Naranja II, aunque los periodos de semivida de las muestras catalizadas con ácido son ligeramente inferiores.

En definitiva, los datos de la Tabla 6.IV indican que todos los valores de periodo de semivida son inferiores a los del composite Si-Ti sin presencia de fotosensibilizador, (Tabla 4.III) en los que la cristalización de anatasa era también incipiente (Fig. 4.4), indicando un efecto positivo de las ftalocianinas metálicas sobre la capacidad fotocatalítica del composite Si-Ti.

6.3.2. Capacidad fotocatalítica de los composites sobre la fotooxidación de óxidos de nitrógeno.

La capacidad fotocatalítica de los composites sobre la fotooxidación de óxidos de nitrógeno se estudió siguiendo la metodología descrita en el capítulo 3. En la Tabla 6.IV se presentan los resultados del ensayo de fotooxidación.

Los datos de la Tabla 6.IV indican una alta capacidad de fotooxidación de NO_x en el caso de los xerogeles Ti-Zr-Ftalociananina con eficiencias de retención del 75,9 y 50,6% para ftalocianinas de Mn y Fe respectivamente. Los composites Ti-Ftalociananina, Ti-Si-Ftalociananina y el de Ti-Zr-Ftalociananina de cobre estudiados presentan eficiencias inferiores pero que superan a la de xerogeles Si/Ti (Tabla 4.II) y similares o superiores a las obtenidas con Si-Mn carbonizado (E=63,4%, Tabla 4.VIII).

Figura 6.14. Curvas de fotodegradación del Naranja II con xerogeles Ti-ftalocinina.

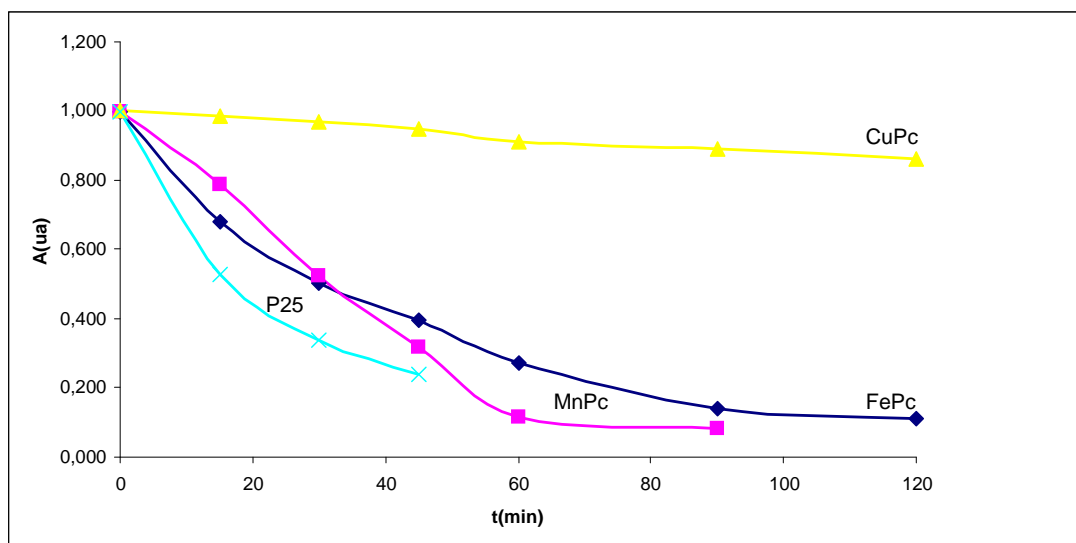


Figura 6.15. Ensayo de fotodegradación de Naranja II de los composites 0,5Ti:0,5acac:0,5Si:0,1MPc:0,05H⁺.

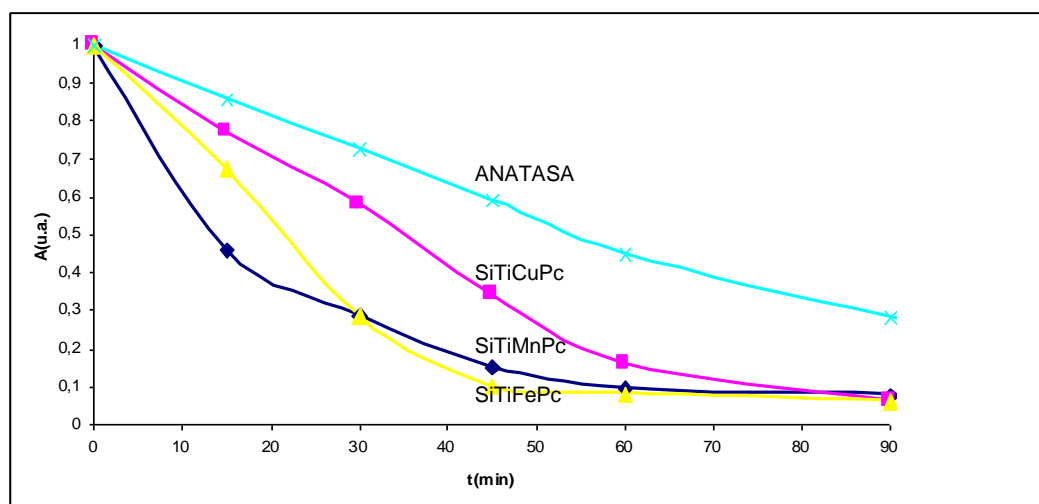


Figura 6.16. Curvas de fotodegradación del Naranja II con xerogeles TiZr-ftalocinina.

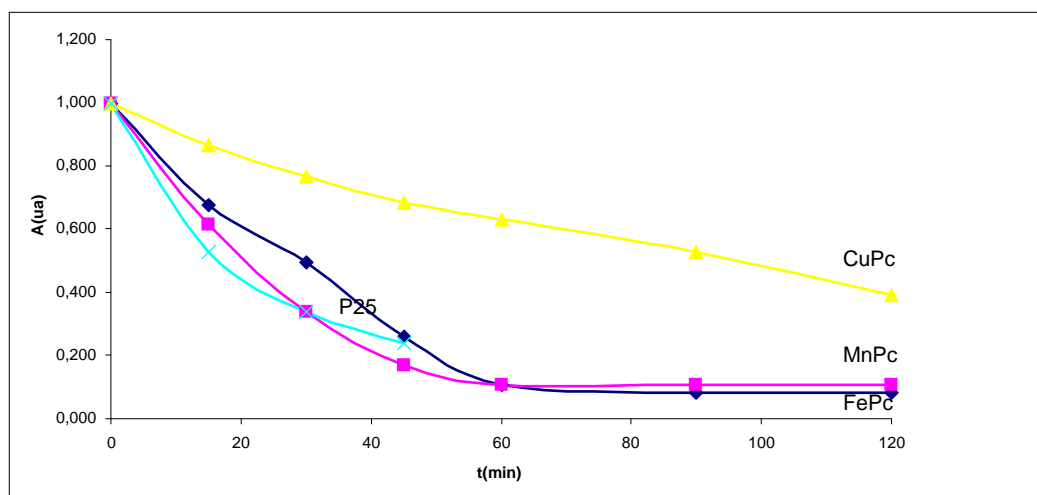


Figura 6.17. Ensayo de fotodegradación de Naranja II de los composites 0,5Ti:0,5acac:0,5Si:0,1MPc0,05H⁺ frente a las muestras sin catalizar, comparados con la Anatasa.

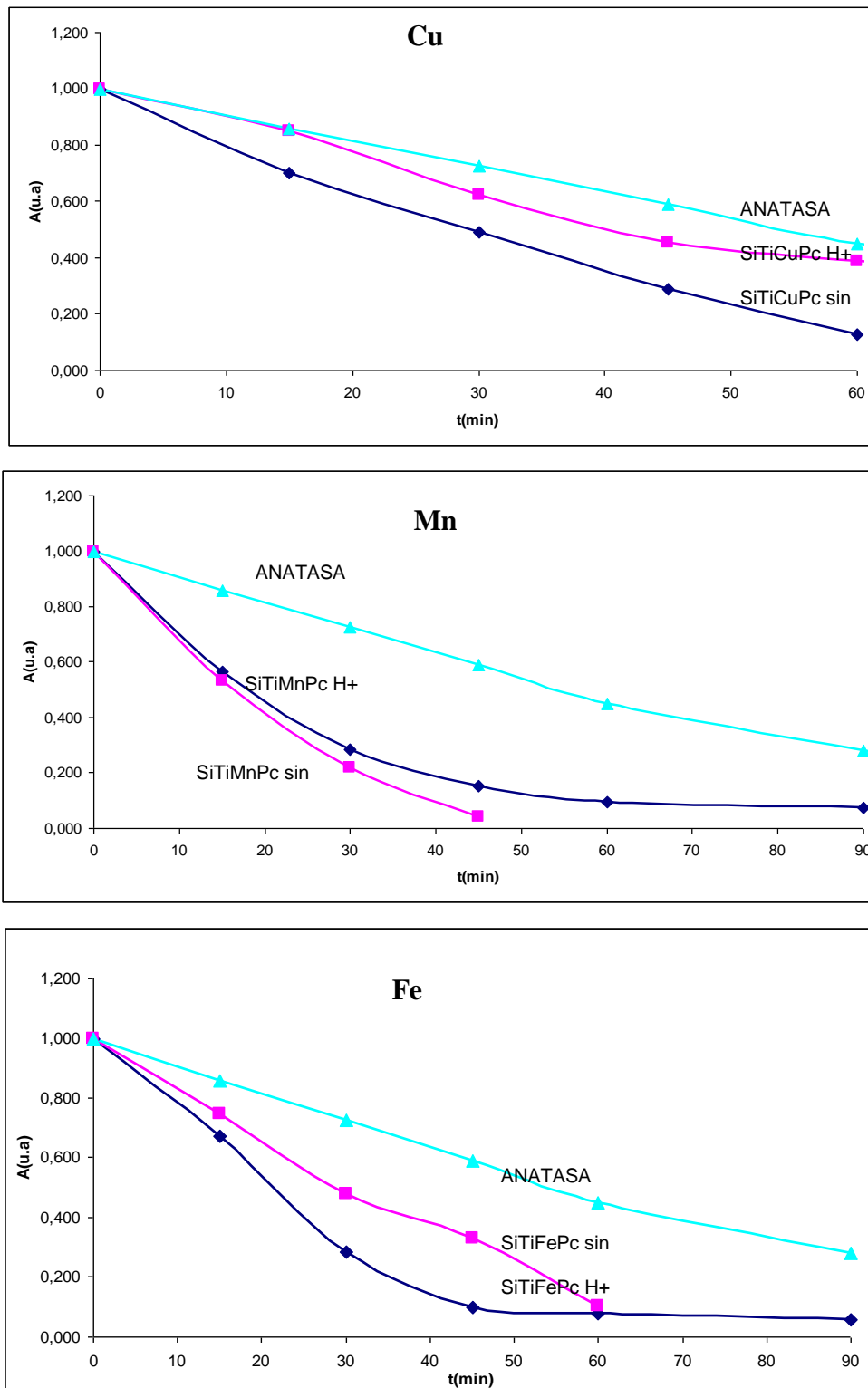


Tabla 6.IV. Band gap, parámetros de fotodegradación de Naranja II y resultados del ensayo de fotooxidación de NO_x de los composites con ftalocianinas estudiados.

Muestra	E _g (eV) UV	E _g (eV) Vis	t _{1/2} (min)	R ²	NO ₃ ⁻	E(%)
Ti-0,1PcM						
Fe	2,5	1,2	36	0,9823	19,4	27,7
Mn	2,5	1,3	23	0,9835	9,6	13,7
Cu	2,5	1,5	531	0,9952	18,7	26,7
Ti-Si-0,1PcM						
Fe	2,5	1,2	9	0,9760	19,8	28,3
Mn	2,5	1,3	10	0,9494	19,2	27,5
Cu	2,5	1,5	41	0,9846	7,5	10,7
Ti-Si-0,1PcM-0,05H⁺(*)						
Fe	2,5	1,2	21	0,8332		
Mn	2,5	1,3	23	0,8356		
Cu	2,5	1,5	35	0,9483		
Ti-Si-0,1PcM-0,05OH⁻						
Cu			39	0,9365	27,5	39,3
Ti-Zr-0,1PcM						
Fe	2,5	1,2	23	0,9435	35,4	50,6
Mn	2,5	1,4	18	0,9951	53,1	75,9
Cu	2,5	1,4	93	0,9921	17,9	25,6

(*) no evaluado respecto de nitratos por la utilización de ácido nítrico en el procesado del composite.

6.4. CAPACIDAD FOTOCATALÍTICA DE BALDOSAS ESMALTADAS CON COMPOSITES DE FTALOCIANINAS METÁLICAS.

Las ftalocianinas metálicas presentan una alta resistencia térmica. En la Figura 6.18 se presentan baldosas cerámicas esmaltadas y cocidas a 800°C con una fritada de bicocción cerámica tipo borosilicato de plomo, a la que se ha añadido un 10% de las diferentes ftalocianinas y en la Figura 6.19 se muestran las baldosas cocidas a la temperatura de maduración del vidriado (980°C) utilizando un ciclo térmico. En la Tabla V se presentan los valores CIEL*a*b* de las superficies esmaltadas.

Los resultados de esmaltación indican una buena resistencia térmica de los pigmentos metal-orgánicos a la cocción a 800°C, de temperatura máxima, con coloraciones intensas rojo, naranja y verdoso para los xerogeles de Ti y de Ti-Zr con las ftalocianinas de Fe, Mn y Cu respectivamente. En el caso de los composites Ti-Si las baldosas presentan coloraciones grises y porosidad en la superficie debido a la desgasificación generada en la descomposición-combustión parcial de las ftalocianinas, menos estables térmicamente en esta matriz.

Al calcinar a 980°C se produce la combustión parcial de las ftalocianinas que mantienen coloraciones roja-naranja en el hierro y el manganeso y verde ($b^*=-9,4$) en el caso del cobre para los xerogeles de Ti y de Ti-Zr. En el caso de los composites Ti-Si las baldosas presentan coloraciones amarronadas y porosidad en la superficie con un profuso *pin-hole* de gases de combustión atrapados en el vidriado (Fig.6.19).

Los resultados de difracción de rayos x rasante de muestras significativas se muestran en la Figura 6.20 y en la Tabla 6.VI se resume la evolución de las fases cristalinas en los esmaltes cocidos sobre la baldosa, de acuerdo con los difractogramas de la Fig. 6.20, así como el tamaño de cristalito evaluado por método Scherrer. En ningún caso se detectan picos asignables a las ftalocianinas, lo que no necesariamente implicaría su destrucción en la cocción, sin embargo, se detecta siempre rutilo de tamaño de cristalito entre 100 y 200 nm junto con cuarzo de tamaño de cristalito del orden de 20-30 nm. La ausencia de anatasa en el sistema es algo predecible tras el tratamiento térmico realizado. En el caso del composite con circonio estudiado se detecta circona tetragonal de 90 nm de tamaño de cristalito.

En la Figura 6.21 se presentan las curvas de fotodegradación del Naranja II con las baldosas esmaltadas con los composites de ftalocianinas cocidas a 800°C frente a anatasa P25 de Degussa, en la Figura 6.22 las obtenidas con baldosas cocidas a 980°C y en Tabla 6.VII se resumen los parámetros de fotodegradación de Naranja II con las baldosas esmaltadas con los composites de ftalocianinas cocidas a 980°C frente a anatasa P25 de Degussa. En ningún caso se detecta actividad fotocatalítica, con valores del periodo de degradación siempre superiores a los 151 min de los ensayos en blanco. Los resultados indican la destrucción de las ftalocianinas en la cocción y la cristalización de fase rutilo inactiva en la fotodegradación.

Figura 6.18. Baldosas cerámicas esmaltadas con una frita de bicocción cerámica tipo borosilicato de plomo a la que se ha añadido un 10% de los diferentes composites con ftalocianinas calcinada a 800°C.

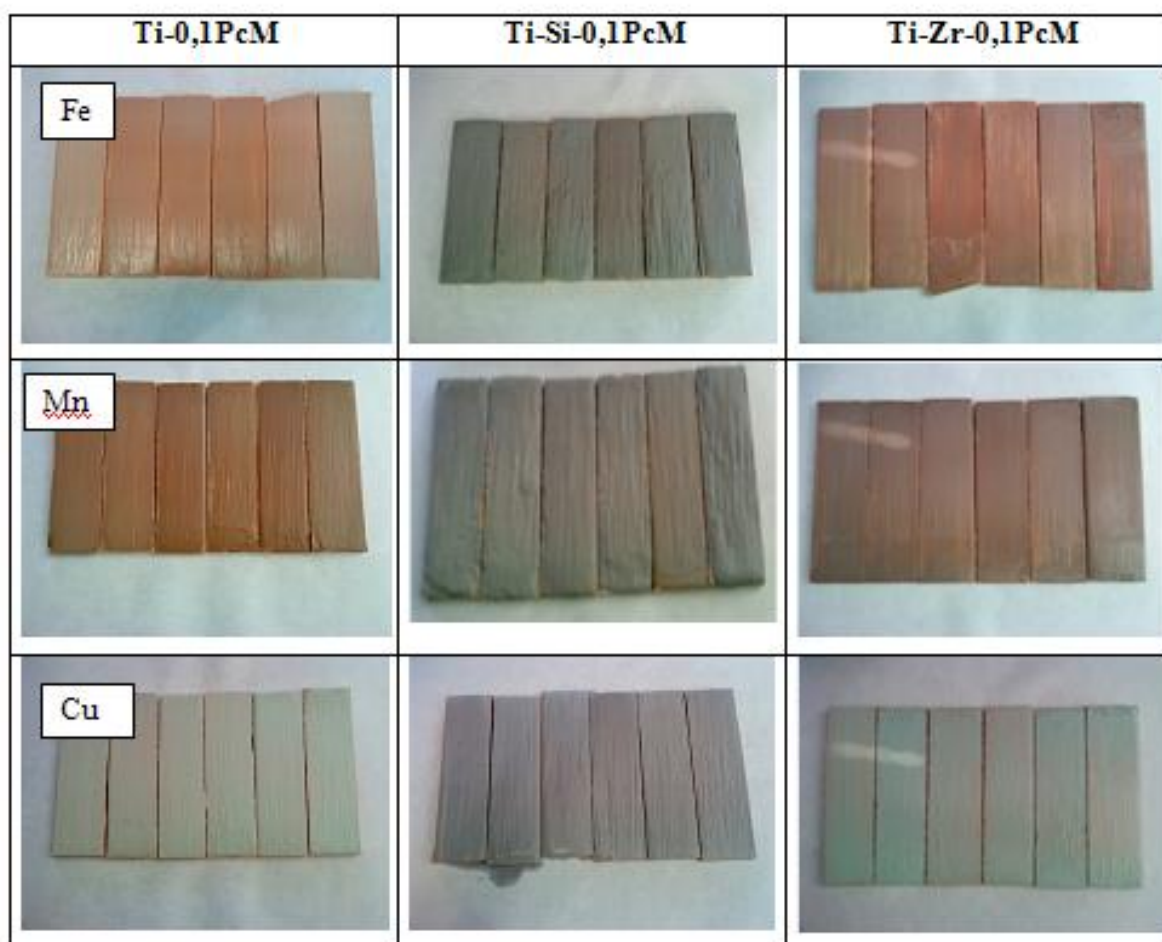


Figura 6.19. Baldosas cerámicas esmaltadas con una frita de bicocción cerámica tipo borosilicato de plomo a la que se ha añadido un 10% de las diferentes ftalocianinas calcinada a la temperatura de maduración del vidriado (980°C).

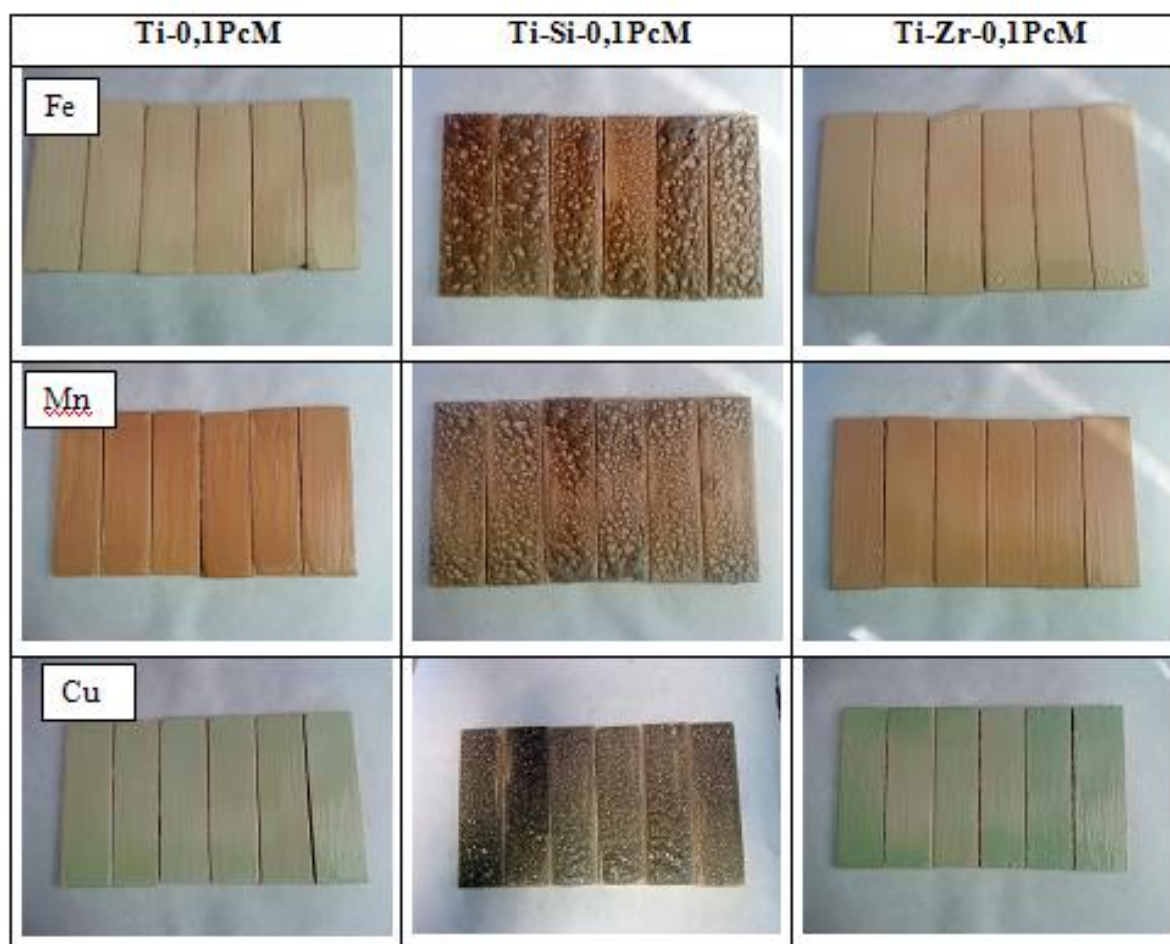


Figura 6.20. Difracción de rayos x rasante de las baldosas esmaltadas indicadas (980°C).

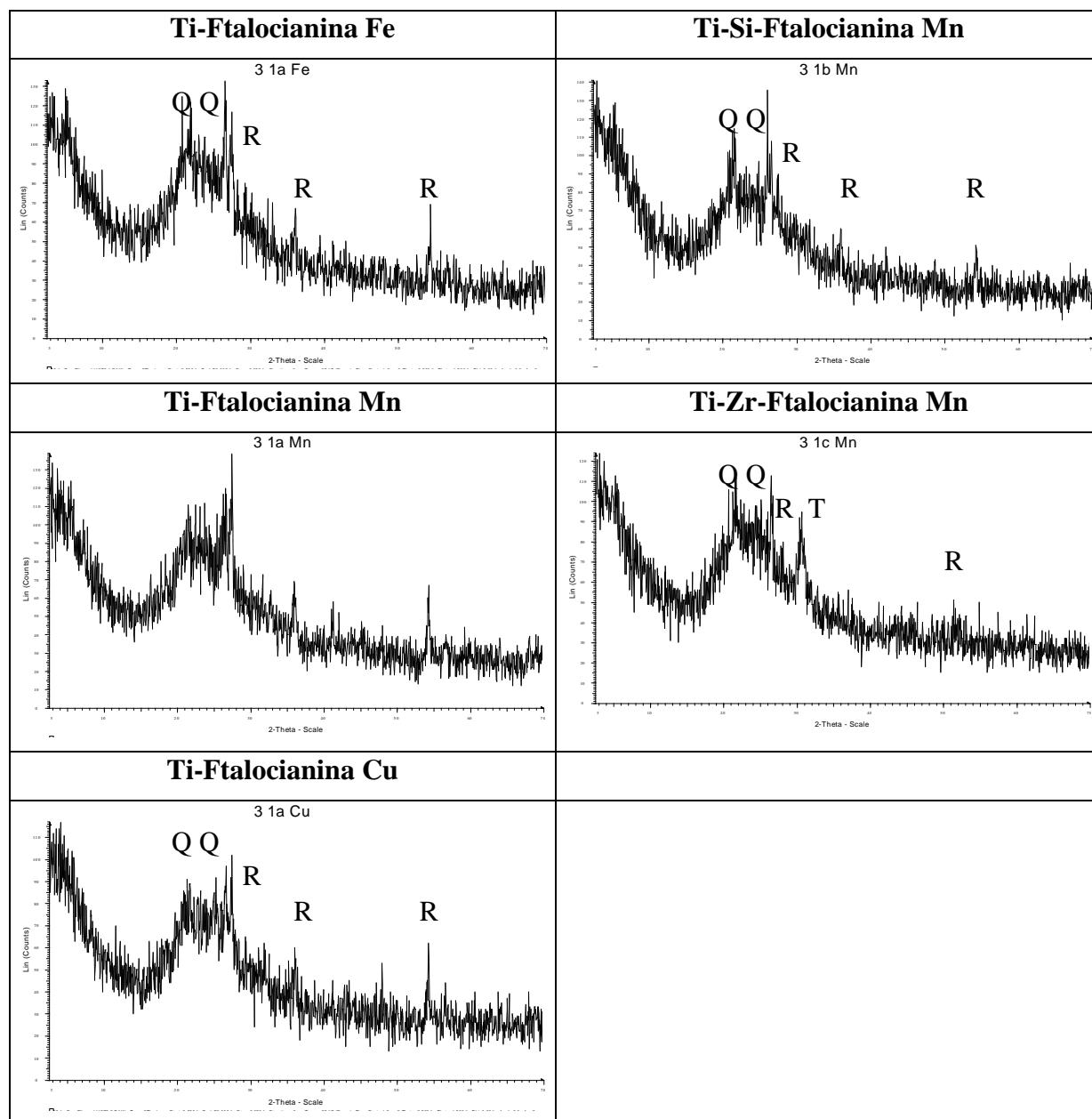


Tabla 6.V. Valores CIEL*a*b* de las superficies esmaltadas.

	Ti-0,1PcM	Ti-Si-0,1PcM	Ti-Zr-0,1PcM
800°C			
Fe	67,1/8,6/14,9	58,1/0,1/2	56,8/11,2/11
Mn	52,3/7,5/15,3	62,6/0,5/4,1	53,6/5,3/10
Cu	78,6/-4,9/8,8	61,9/1/2,7	77,8/-5,7/6,5
980°C			
Fe	84/-0,2/20,7	45,9/4,4/11,3	80,3/2,8/18,5
Mn	67,3/10,2/23,6	58,6/3,1/14,1	70,6/8/17,7
Cu	77,2/-6,9/19,6	48,5/0,3/6	72,7/-9,4/17,5

Tabla 6.VI. Evolución de las fases cristalinas en los polvos secos de acuerdo con difractogramas Fig. 6.15. y tamaño de cristalito evaluado por método Scherrer: FASES CRISTALINAS: R (Rutilo), Q (cuarzo), T (circona tetragonal), entre paréntesis intensidad del pico considerado R(27°2θ), Q(21°2θ), T(30,5°2θ).

MUESTRA	FASES	Tamaño cristalito FASE(nm)
Ti-PcFe	Q(120)R(120)	Q(22)R(91)
Ti-PcMn	Q(100)R(110)	Q(20)R(114)
Ti-PcCu	Q(90)R(100)	Q(22)R(130)
Ti-Si-PcMn	Q(110)R(90)	Q(26)R(182)
Ti-Zr-PcMn	Q(110)R(80)T(90)	Q(30)R(450)T(90)

Figura 6.21. Curvas de fotodegradación del Naranja II con las baldosas esmaltadas con los composites de ftalocianinas cocidas a 800°C frente a anatasa P25 de Degussa.

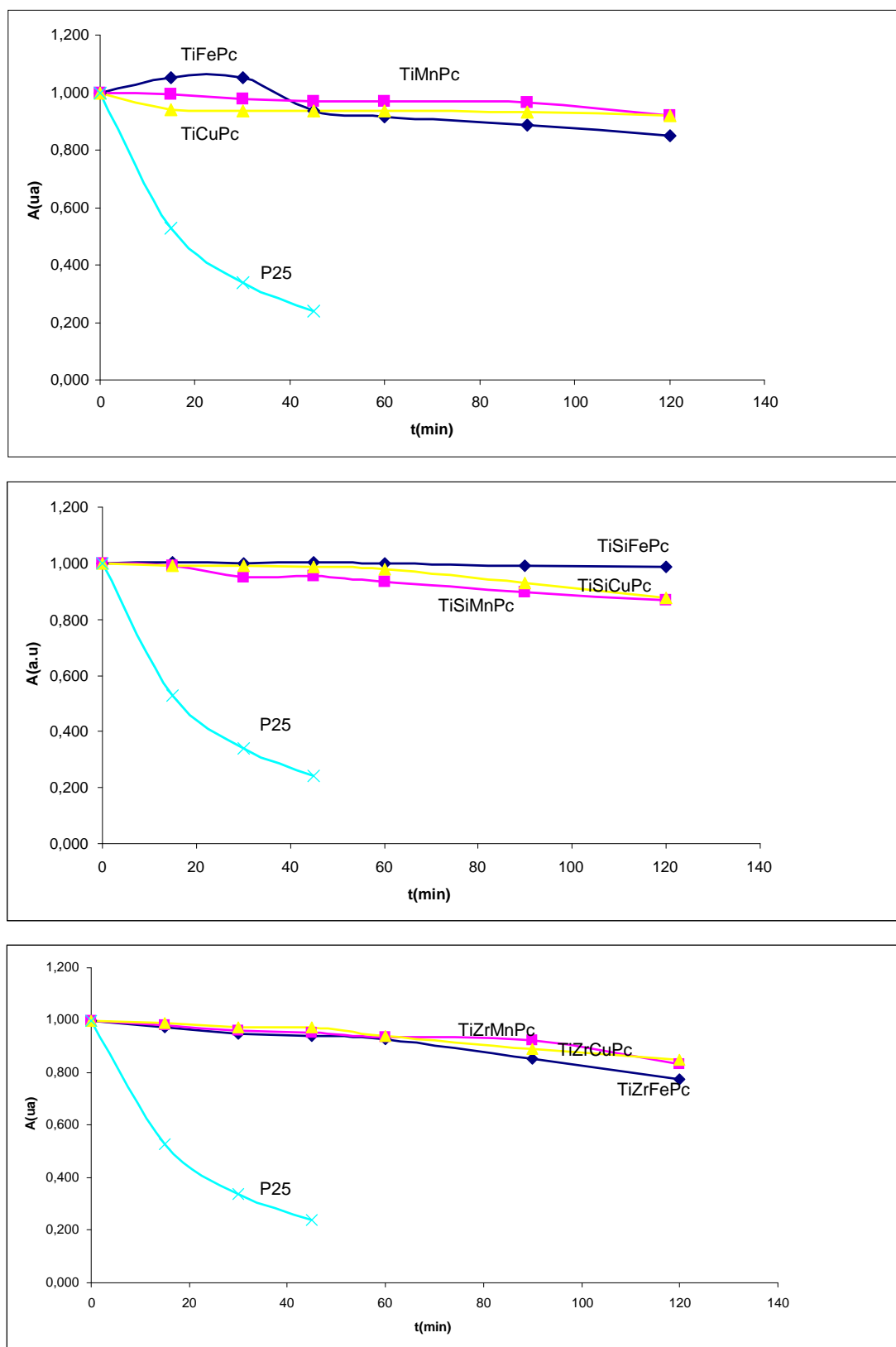


Figura 6.22. Curvas de fotodegradación del Naranja II con las baldosas esmaltadas con los composites de ftalocianina de hierro cocidas a 980°C frente a anatasa P25 de Degussa.

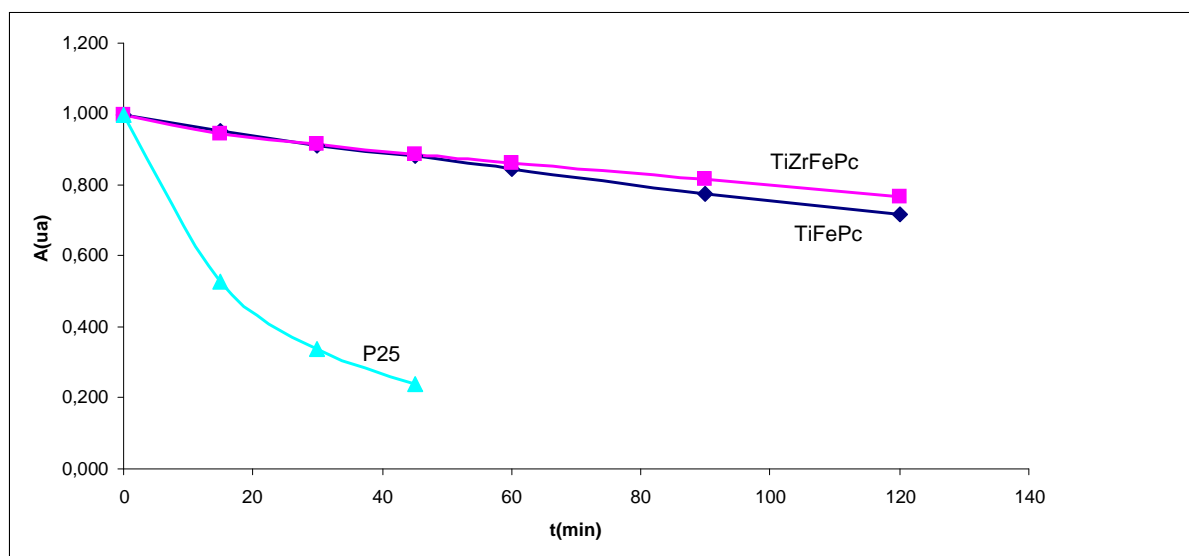


Tabla 6.VII. Parámetros de fotodegradación de Naranja II con las baldosas esmaltadas con los composites de ftalocianinas cocidas a 980°C frente a anatasa P25 de Degussa.

Muestra	$t_{1/2}(\text{min})$	R^2
800°C		
Ti-PcFe	383	0,8212
Ti-PcMn	986	0,9892
Ti-PcCu	1380	0,5534
Ti-Si-PcFe	6900	0,7307
Ti-Si-PcMn	575	0,9775
Ti-Si-PcCu	627	0,8775
Ti-Zr-PcFe	345	0,9500
Ti-Zr-PcMn	531	0,9011
Ti-Zr-PcCu	460	0,9502
980°C		
Ti-PcFe	256	0,9990
Ti-Zr-PcFe	329	0,9948
P25	22	0,9805

Referencias.

- (1) N. B. McKeown "Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function", Cambridge University Press 1998.
- (2) (a) D.D. Eley, "Phthalocyanines as semiconductors", *Nature*, 162(1948)819, (b) A. T. Vartanyan, "Semiconductor properties of organic dyes" *Chemical Abstracts.*, 43(1949)1272.
- (3) H. Baba, K. Chitoku, K. Nitta, "Photoelectric Phenomena with Copper Phthalocyanine", *Nature* 177, (1956)672.
- (4) Schafler E., Zehetbauer M., "Characterization of nanostructured materials by x-ray line profile analysis", *Reviews on. Advanced Materials Sciences* 10(2005)28-33.
- (5) X. Gao, E. Wach, "Titania-Silica as catalyst: molecular structural characteristics and physico-chemical properties" *Catal Today*, 51(1999)233-254.
- (6) X. Zhang, F. Zhang, K. Chan, "Synthesis of titania silica mixed mesoporous oxide materials: characterization and photocatalytic properties", *Applied catalyst A: General*, 284(2005)193-198.
- (7) F. Zhang, P. J. Chupas, Siu Lun Alan Lui, J. C. Hanson, W. A. Caliebe, O Peter, L. Lee, Siu-Wai Chan, "In situ Study of the Crystallization from Amorphous to Cubic Zirconium Oxide: Rietveld and Reverse Monte Carlo Analyses", *Chemical Materials* 19(2007)3118-3126.
- (8) A. Bonamartini, F. Bondioli, A. M. Ferrari, "Role of Praseodymium on Zirconia Phases Stabilization", *Chemical Materials* 13(12)(2001)4550-4554.
- (9) Ram Srinivasan, Robert J. De Angelis, Gene Ice, Burtron H. Davis, "Identification of tetragonal and cubic structures of zirconia using synchrotron x-radiation source", *Journal of Materials Research*, 6, 6(1991)1297-1292.
- (10) W. Jansen, M. Slaughter, "Elemental mapping of mineral by electron microprobe", *American Mineralogist* 67(5-6)(1982)521-533.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

1. La capacidad fotocatalítica del sistema binario gel híbrido de Ti/Si presenta una evolución diferente en vía húmeda sobre la decoloración del colorante azoico Naranja II y en vía seca sobre la fotooxidación de NO_x. En el primer caso la capacidad fotocatalítica decae con los moles de Si en el gel según $x=0,1 > x=0,5 >> x=0,3$, por el contrario en la fotocatalisis de oxidación de NO_x a NO₃⁻ la capacidad decae en el sentido $x=0,3 > x=0,1 > x=0,5$. Los valores del periodo de semivida de fotodegradación de Naranja II en las condiciones de ensayo para $x=0,1$ (11 min) son inferiores a la anatasa de referencia (46 min) siendo similares en $x=0,5$ (38,4 min en catálisis básica y 48,7 sin catalizador añadido) y superiores en $x=0,3$ (111,3 min). Asimismo la entrada de silicio en el sistema disminuye el band gap desde 3 eV, de la anatasa de referencia con absorción umbral en el UV, a 2,5 eV, que permite la generación de pares electrón-hueco con luz verde.

2. La fotosensibilización de geles de sílice con metales observa una dependencia con la cantidad de agua en la hidrólisis y también de la sal precursora del metal. Para el caso de manganeso se ha obtenido una concentración óptima de agua de $x=2,5$ en la formulación Si:0,1[Mn(NO₃)₂·4H₂O]:xH₂O:10EtOH:0,05H⁺; asimismo el nitrato tetrahidrato se prefiere frente al cloruro, con periodos de semivida de 56,1 min y band gap de 3,5 eV inferior al de la sílice no dopada 3,9 eV, que no presenta fotoactividad frente a Naranja II.

3. La fotosensibilización de geles de sílice con hierro o manganeso se hace efectiva con la aparición en el espectro UV-Vis-NIR de bandas de absorción en el visible a 450 nm para el caso de manganeso con energía umbral de 2,5 eV y dos bandas a 350 y 450 nm asociadas a hierro (III) en coordinación octaédrica, que en su conjunto producirían una absorción umbral en torno a los 600 y 630 nm para el secado rápido y lento respectivamente, lo que supone un band gap del orden de 2,1 y 2 eV respectivamente. Asimismo tanto Mn como Fe disminuyen el band gap de la sílice (3,9 eV) a 3,5 eV.

4. Los resultados del ensayo de fotodegradación de Naranja II con geles de sílice con hierro o manganeso indican un buen comportamiento en todos los casos. Destaca el composite con manganeso secado lento, que presenta un tiempo de semivida inferior a la anatasa de referencia (33,3 min frente a 42 min). Las muestras con secado rápido presentan valores ligeramente superiores a la anatasa y la muestra de hierro secado lento presenta valores superiores a la anatasa (75,8 min). Esta capacidad fotocatalítica no se asocia con la superficie específica de las muestras, siempre inferior a 8 m²/g (el mejor $t_{1/2}$ de la muestra Si-Mn secado lento sólo alcanza 3,8 m²/g), sin embargo los peores resultados en la fotodegradación de la muestra Si-Fe secado lento si que se asocian con los peores datos de superficie específica (0,75 m²/g). El tamaño de las partículas de las muestras más fotoactivas está entre 10-30 μm y su mapa de composición EDX de las partículas presenta una distribución homogénea de manganeso.

5. Tras el tratamiento de carbonización a 300°C/1h, la muestra Si-Fe secado lento presenta un espectro similar a la muestra seca sin carbonizar, con un band gap de 3,9 eV como el resto de muestras y una absorción en el visible con un umbral de absorción en torno a los 600 nm asociado a un band gap de 2,1 eV. La muestra Si-Mn secado lento presenta los mejores resultados en la fotodegradación de Naranja II ($t_{1/2}=37,3$ min) superando a la anatasa de referencia pero no a la muestra seca sin carbonizar ($t_{1/2}=33,3$ min). Las restantes muestras carbonizadas presentan moderada capacidad fotocatalítica. Se observa un fuerte incremento de la superficie específica con la carbonización, desde 3,8 o 7,9 m²/g de las muestras secas

hasta 329 o 177 m²/g de las carbonizadas. Tras el tratamiento de estabilización a 500°C/1h la muestra Si-Mn secado lento presenta los mejores resultados en la fotodegradación de Naranja II ($t_{1/2}$ =135 min) pero con una actividad ya muy reducida, la muestra Si-Fe estabilizada y secado rápido no presenta actividad fotocatalítica.

6. En definitiva, las muestras Si-Mn presentan los mejores resultados fotocatalíticos, sobre todo la muestra con secado lento con una secuencia de periodos de semivida muy bajos en seco ($t_{1/2}$ =33,3 min) y carbonizada ($t_{1/2}$ =37,3 min). Sin embargo, la muestra Si-Mn secado rápido también presenta buenos resultados mantenidos en el tratamiento térmico: $t_{1/2}$ =42,1 min (xerogel), $t_{1/2}$ =111,3 min (carbonizada) y $t_{1/2}$ =135 min (estabilizada).

7. Al comparar el resultado obtenido con estas muestras Si-Mn y los composites Si/Ti, estas presentan una capacidad fotocatalítica frente a la decoloración de Naranja II inferior al composite Si/Ti x=0,1 ($t_{1/2}$ =11 min), pero alcanza o supera a las otras composiciones Si/Ti.

8. La capacidad fotocatalítica de los composites Si-Mn sobre la fotooxidación de óxidos de nitrógeno, indica que el manganeso no mejora en los xerogeles la capacidad de fotooxidación de los xerogeles Si/Ti, pero el material carbonizado, con capacidad fotocatalítica moderada frente a Naranja II ($t_{1/2}$ =111,3 min), alcanza tasas de retención de NO_x muy relevantes (63,4%).

9. Los resultados del ensayo de fotodegradación de Naranja II con los xerogeles titanio-metal indican un buen comportamiento en el caso de Ti-Fe ($t_{1/2}$ =93 min.) y con capacidad fotocatalítica moderada-baja en el caso del Ti-Mn ($t_{1/2}$ =153,3 min.). Ambos geles presentan alta superficie específica, ligeramente mayor en el caso del Ti-Mn que presenta inferiores resultados fotocatalíticos. En los tratamientos de carbonización y estabilización, la fotoactividad es baja frente a Naranja II por lo que, en definitiva, los iones metálicos actúan como inhibidores de la fotoactividad de los geles de titania.

10. Los xerogeles ternarios Si-Ti-Metal estudiados presentan una fotoactividad moderada con $t_{1/2}$ en torno a 80 min frente a Naranja II. La fotoactividad se pierde con el tratamiento térmico de carbonización. En las muestras cristalizan anatasa (para Si-Ti-Fe tamaño de cristalito 18 nm en xerogel y 11 nm en carbonizado y para Si-Ti-Mn 15 y 11 nm respectivamente) junto a rutilo (para Si-Ti-Fe tamaño de cristalito 15 nm en xerogel y también en carbonizado, para Si-Ti-Mn 18 y 13 nm respectivamente). En definitiva, el dopado con iones metálicos de los composites Si-Ti induce una pérdida de la capacidad fotoactiva.

11. El depósito de películas de anatasa por serigrafía de una tinta elaborada con isopropóxido de titanio en medio dietilenglicol con porcentajes crecientes de TiO₂ en la misma, produce films homogéneos hasta una adición del 4% de TiO₂ con cristalización de anatasa, de tamaño de cristalito creciente con la adición TiO₂ (44 nm en la muestra 7% y de 24 nm en la 4%). La energía de band gap medida oscila entre los 2,9 eV para la muestra 2%, y se mantiene prácticamente constante o aumentando ligeramente hasta el 4% de TiO₂ en la tinta, para aumentar hasta 3,2 eV en la muestra 7%. De acuerdo con el valor de esta energía, la actividad fotoquímica de las muestras es excelente, con periodo de semivida similar o inferior al de anatasa en polvo de referencia. A pesar de que la superficie activa de contacto sólido-líquido en la fotocatálisis con polvos, cuya superficie específica oscila entre 5 hasta más de 100 m²/g, en el peor de los casos es del orden de 0,3 m², por el contrario, operando con las baldosas sumergidas la superficie de contacto es sólo del orden de 0,03 m².

12. Los composites con metallocenos (manganoceno y rutenoceno) con sílice o titania presentan capacidades de fotodegradación altas, superando a la anatasa de referencia en el caso de titanio. En el caso del silicio es de notar la alta capacidad relativa del manganeso con tiempos de vida media del nivel de la anatasa. La fotosensibilización con manganeso que induce bandas adicionales de absorción en el visible explicarían este resultado.

13. Silicio-rutenio y titanio-rutenio con bipyridina no se ensayaron en fotodegradación porque el material se disuelve en agua. El composite de titanio-manganeso-bipyridina presenta alta capacidad de fotodegradación, superando a la anatasa de referencia. En el caso del silicio-manganeso los tiempos de vida media casi triplican a los de anatasa. La fotosensibilización con manganeso explicarían este resultado, aunque la fotosensibilización no es efectiva con silicio.

14. El composite de titanio-manganeso-carboxilpiridina presenta alta capacidad de fotodegradación, superando a la anatasa de referencia. En el caso del silicio los tiempos de vida media triplican a los de la anatasa y el Ti-Cu también. De nuevo la fotosensibilización con manganeso explicaría este resultado, aunque la fotosensibilización tampoco es efectiva con silicio en este caso.

15. En definitiva, los resultados obtenidos en composites Si o Ti con los tres metales y ligandos anteriores, indican un buen comportamiento en la fotodegradación del manganeso-titanio que, siempre presenta una banda de absorción centrada en torno 370-420 nm que sensibiliza el proceso fotocatalítico. En el caso del rutenio se produce una absorción en todo el intervalo visible y en el caso de titanio-rutenoceno se obtienen buenos resultados en fotodegradación. En los composites con bipyridina, al emplear el cloruro de rutenio (III) el composite es inestable y se disuelve parcialmente. En el caso del cobre, utilizado con ácido 2,2'-bipyridina-4,4'-dicarboxílico, presenta una banda de sensibilización en el visible en torno a 400 nm, sin embargo no se aprecia un aumento de la capacidad fotocatalítica del material.

16. Todos los composites Si/Ti con metalorgánicos son homogéneos y de aspecto vítreo en el visionado con lupa binocular: de color amarillo anaranjado en el caso de Mn, de color verde en el caso de Cu-bip y azul en el Cu-carboxilpir. Los resultados del ensayo de fotodegradación con Naranja II indican un buen comportamiento de las muestras con Mn con valores de periodo de semivida inferiores a la anatasa de referencia. Sin embargo, no son mejores que los obtenidos con los composites simples de titanio (Ti-Mn-bip $t_{1/2}=17$ min en Tab 4.II y Ti-Mn-carboxilpir $t_{1/2}=24$ en Tabla 4.III) por lo que la complejidad de los composites binarios los hace descartables frente a los simples.

17. Los resultados indican una capacidad de fotooxidación sobre óxidos de nitrógeno moderada en el caso del composite ternario Si-Ti-Mn-carboxilpir 4-4' y media en el caso Si-Ti-Mn-bip, que es aproximadamente la mitad de la medida en el caso del Si-Mn carbonizado que además destaca por su simplicidad.

18. En todos los casos de composites Si, Ti o Zr con ftalocianinas, se observa que el composite binario Si-Ti presenta una capacidad fotocatalítica superior a la de los de Ti-Zr y estos mejoran, en el caso del cobre notablemente, a los de composites simples de Ti-ftalocianina. Los resultados están de acuerdo con la literatura: en la estructura de los geles de titanio basada en octaedros de titanio, al introducir el silicio, se producirá a bajas adiciones su disolución homogénea en la red de titanio con silicio en entorno octaédrico, pero al aumentar la concentración de silicio se favorece la formación de entornos tetraédricos y una progresiva segregación de fases generando microdominios de titania y sílica. En el caso del circonio, sus geles cristalizan circona tetragonal o cúbica, según el entorno de cristalización y las condiciones de síntesis, siempre con coordinación ocho, por lo que el efecto es el contrario al

silicio, produce microdominios de entorno cúbico de circonita frente a los octaédricos de titania produciendo en definitiva, similares microheterogeneidades microestructurales en el material que inducen la mejora en la prestación fotocatalítica. Sin embargo la sensibilización con las ftalocianinas supera los resultados obtenidos con los composites Si/Ti estudiados.

19. Los iones Mn y Fe presentan siempre mejores resultados frente a la fotodegradación de Naranja II que los iones Cu en composites Si, Ti o Zr con ftalocianinas. Hay varias cuestiones a considerar para explicar este comportamiento. Los resultados pueden asociarse con la menor energía de fotosensibilización en los composites de Fe y Mn, de 1,2 y 1,3 eV respectivamente, frente a 1,46 eV en el caso del Cu. Asimismo, la microestructura del composite de cobre con partículas en torno a los 100 nm y la cristalización de la fase anatasa y también rutilo, en el caso de las muestras con Mn y Fe que no se evidencia con la ftalocianina de cobre, pueden intervenir también en el comportamiento fotocatalítico.

20. La capacidad fotocatalítica de los composites Si, Ti o Zr con ftalocianinas sobre la fotooxidación de óxidos de nitrógeno indican una alta capacidad de fotooxidación de NO_x en el caso de los xerogeles Ti-Zr-Ftalociananina con eficiencias de retención del 75,9 y 50,6% para ftalocianinas de Mn y Fe respectivamente. Los composites Ti-Ftalociananina, Ti-Si-Ftalociananina y el de Ti-Zr-Ftalociananina de cobre estudiados, presentan eficiencias inferiores pero que superan a la de xerogeles Si/Ti.

21. Las ftalocianinas metálicas y los composites Si, Ti o Zr con ftalocianinas presentan una alta resistencia térmica. En efecto, los resultados de esmaltación indican una buena resistencia térmica de los pigmentos metal-orgánicos a la cocción a 800°C de temperatura máxima, con coloraciones intensas roja, naranja y verdosa para los xerogeles de Ti y de Ti-Zr con las ftalocianinas de Fe, Mn y Cu respectivamente. En el caso de los composites Ti-Si las baldosas presentan coloraciones grises y porosidad en la superficie debido a la desgasificación generada en la descomposición-combustión parcial de las ftalocianinas, menos estables térmicamente en esta matriz. Al calcinar a 980°C se produce la combustión parcial de las ftalocianinas que mantienen coloraciones rojo-naranja en el hierro y el manganeso y verde ($b^*=-9,4$) en el caso del cobre para los xerogeles de Ti y de Ti-Zr. En el caso de los composites Ti-Si las baldosas presentan coloraciones amarronadas y porosidad en la superficie con un profuso *pin-hole* de gases de combustión atrapados en el vidriado. En ningún caso se detectan picos de difracción de rayos x asignables a las ftalocianinas lo que no necesariamente implicaría su destrucción en la cocción, sin embargo, se detecta siempre rutilo de tamaño de cristalito entre 100 y 200 nm junto con cuarzo de tamaño de cristalito del orden de 20-30 nm. La ausencia de anatasa en el sistema es algo predecible tras el tratamiento térmico realizado. En el caso del composite con circonio estudiado, se detecta circonita tetragonal de 90 nm de tamaño de cristalito. En ningún caso se detecta actividad fotocatalítica, con valores de periodo de degradación siempre superiores a los 151 min de los ensayos en blanco. Los resultados indican la destrucción de las ftalocianinas en la cocción y la cristalización de fase rutilo inactiva en la fotodegradación.